Polare Effekte in der Elektroabsorption an Exzitonen in Zinkoxid bei 4 K

von
Otto W. Madelung
aus Stuttgart

1976 № 111

Polare Effekte in der Elektroabsorption an Exzitonen in Zinkoxid bei 4 K

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Otto W. Madelung
aus Stuttgart

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 4.2.1976

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr.H.Remmert

Erstberichterstatter: Professor Dr.E.Mollwo

Zweitberichterstatter: Professor Dr.K.Müller

Inhalt

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Apparatur	3
	2.1 Grundsätzlicher Aufbau	3
	2.2 Optischer Teil	3
	2.3 Elektrischer Teil	8
	2.3.1 Nachweisgeräte	8
	2.3.2 Felderzeugung	9
3.	Präparation und Einbau der Kristalle	11
4.	Symmetrie der Einteilchen- und Zweiteilchenzustände in Zinkoxid	13
	4.1 Kristall ohne Störung	13
	4.1.1 Einteilchenzustände	14
	4.1.2 Zur Kristallfeldaufspaltung der p-Funktionen des Sauerstoffes	16
	4.1.3 Exzitonenzustände	19
	4.1.4 Auswahlregeln für optische Übergänge	21
	4.2 Störung der Symmetrie von ZnO durch elektrische, magnetische und mechanische Spannungsfelder	23
5.	Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Absorption	29
	5.1 Theoretische Aussagen zur Elektroabsorption an Exzitonen	29
	5.1.1 Einflüsse des elektrischen Feldes in Einteilchenbild	29
	5.1.2 Einflüsse des elektrischen Feldes im Zweiteilchenbild	31
	5.1.3 Einfluß der piezoelektrischen Deformation auf die Elektroabsorption	33
	5.2 Experimentelle Ergebnisse	35
	5.2.1 Absorption im Exzitonengebiet von ZnO	35
	5.2.2 Modulationsmessungen mit $F \parallel c$	38
	5.2.3 Modulationsmessungen mit $F \perp c$	40

5.3 Diskussion der Meßergebnisse 45
5.3.1 Ergebnisse für F // c 45
5.3.2 Ergebnisse für F ⊥ c 47

6. Einfluß eines elektrischen Feldes auf das dielektrische Verhalten von ZnO 48
6.1 Theoretische Aussagen zur Modulation der Brechzahl (Pockelseffekt) 48
6.2 Experimentelle Ergebnisse 52
6.2.1 Doppelbrechung, isotrope Wellenlänge 52
6.2.2 Lichtmodulation durch Pockelseffekt 54
6.3 Interpretation der Messungen 60
6.3.1 Einfluß des "inneren Feldes" 60
6.3.2 Modellrechnung mit innerem Feld 64
6.3.3 Einfluß von Verspannungen auf das dielektrische Verhalten 70

7. Ein photographisches Verfahren zur Darstellung innerer Felder 72
7.1 Photographien 72
7.2 Empfindlichkeit des Verfahrens 76

Anhang 81
A1 Belichtungsabhängige Absorption 81
A2 Zum Verhalten der Kristalle in einem hohen elektrischen Feld 84

Zusammenfassung 86

Literaturverzeichnis

1. Einleitung

Zinkoxid kristallisiert im hexagonalen Wurtzitgitter, einem Kristallgitter, das keine Inversionssymmetrie aufweist. Die dadurch bedingte polare Achse hat eine Reihe von Erscheinungen zur Folge, die gut bekannt sind und in einer phänomenologischen Beschreibung mit Hilfe von Tensorformalismen leicht quantitativ behandelt werden können: Es sind dies die Effekte der Piezo- und Pyroelektrizität und der nichtlinearen elektrischen Suszeptibilität. Letztere bedingt Oberwellenerzeugung, Frequenzmischung, DC-Effekt und Pockelseffekt. Über den Pockelseffekt an ZnO, d.i. der Einfluß eines elektrischen Feldes auf das dielektrische Verhalten, und die damit verknüpften Erscheinungen haben wir ausführlich in I (1) berichtet und die Möglichkeiten der phänomenologischen Theorie gezeigt. Dort wurde auch über eine einzelne Messung in Elektroreflexion im Gebiet der Bandkante berichtet, die eine Abhängigkeit der Modulation vom Vorzeichen der Komponente des elektrischen Feldes zeigt, die parallel zur polaren Achse von ZnO liegt. Diese Abhängigkeit ist aufgrund von Symmetrieüberlegungen hier ebenso zu erwarten, wie bei der Behandlung des Pockelseffektes, wo die polare Achse gerade das wesentliche Element ist.
Der Einfluß einer polaren Achse auf Elektroabsorptions- und Elektroreflexionsmessungen an der Bandkante und im Exzitonengebiet wurde bisher kaum untersucht und wurde auch bei der einzigen bekannt gewordenen Elektroreflexionsmessung an ZnO (2) nicht behandelt. Eine Ausnahme scheinen nur die Elektroreflexionsmessungen an CuCl von Mohler (3) und Deiss und Daunois (4) zu sein. Die Berücksichtigung dieses Einflusses ist jedoch Vorbedingung für ein quantitatives Verständnis der Elektromodulation an polaren Kristallen.

Die vorliegende Arbeit berichtet daher über den Versuch, den Einfluß der polaren Achse in vorzeichenabhängigen Effekten der Elektroabsorption an den Exzitonen in Zinkoxid zu beobachten. Die Wahl von Elektroabsorption anstelle von Elektroreflexion hat zwar den Nachteil, daß das für Modulationsmessungen interessante Transmissionsspektrum von Kristallen mit einer Dicke von etwa 1 mm auf ein enges Spektralgebiet beschränkt ist; sie hat

aber den Vorteil, daß die beobachteten Strukturen bei tiefen Temperaturen wesentlich schärfer sind und daher ein stärkeres Modulationssignal erwarten lassen. Zugleich weiß man, soweit es sich um Absorptionslinien der freien Exzitonen handelt, mit einiger Sicherheit über die Struktur ohne äußeres Feld Bescheid (5). Die wichtigsten Tatsachen darüber werden im 4. Abschnitt zusammengestellt.

Der Nachweis des Einflusses der polaren Achse auf die Elektroabsorption für ein äußeres elektrisches Feld, das parallel oder antiparallel zu dieser Achse liegt, ist gelungen (5.Abschnitt). Überraschend war die Beobachtung einer Vorzeichenumkehr der Modulation mit Umkehr der Feldrichtung, wenn diese senkrecht zur c-Achse steht. Dieser Effekt wird durch Überlagerung des äußeren mit einem inneren Feld erklärt, das eine "zweite polare Achse" bildet und teils durch Verspannung des Kristalls in der Halterung hervorgerufen wird, teils aber auch als Störung des Kristalls ohne nachweisbaren Einfluß von außen auftritt.

Der Beweis für dieses innere Feld wird im 6.Abschnitt durch Messung und Diskussion des Pockelseffektes erbracht. Die Ergebnisse lassen sich zur Entwicklung eines photographischen Verfahrens auswerten, mit dem elektrische Felder und mechanische Spannungen in ZnO-Kristallen sehr empfindlich nachgewiesen werden können und über das im 7.Abschnitt berichtet wird.

Die Abschnitte 2 und 3 bringen eine Beschreibung der verwendeten Apparatur und der Präparation der Kristalle. Der Anhang behandelt zwei Beobachtungen, die für die experimentelle Arbeit von großer Wichtigkeit waren und die wir zwar durch Entwicklung einer Technologie in den Griff bekommen, nicht jedoch im Detail erklärt haben.

2. Apparatur

2.1. Grundsätzlicher Aufbau.

Die für die Messungen verwendete Apparatur ist prinzipiell eine konventionelle Elektromodulationsapparatur mit der zusätzlichen Möglichkeit, den Verlauf des Multiplierstromes I(t) für feste Wellenlänge mit Hilfe eines Signal-Averager zu beobachten. Ein vereinfachtes Blockschaltbild gibt Fig.2.1; ein komplettes Blockschaltbild gibt Fig.2.2 wieder; hier sind die verschiedenen Meßmöglichkeiten ineinander gezeichnet.

2.2. Optischer Teil

Als Lichtquelle diente eine Quecksilber-Höchstdrucklampe HBO 100 W/2 (Osram). Die Verwendung dieser Lampe erwies sich als außerordentlich vorteilhaft, da die untersuchte Exzitonenstruktur bei 4K gerade im Spektralgebiet der sehr stark verbreiterten Hg-Linien um 3660 Å liegt. Der ausnutzbare Lichtstrom in diesem Gebiet ist etwa 400 mal größer als der einer mit 2 Volt Überspannung betriebenen Halogenlampe. Da das Signal/Rausch-Verhältnis nach der starken spektralen Zerlegung im wesentlichen durch das Rauschen des Lichtes bestimmt wird, bedeutet dies eine Verbesserung der Nachweisgrenze um etwa den Faktor 20. Der Bogen der Lampe wurde durch einen Quarzachromaten leicht verkleinert auf den Eingangsspalt des Monochromators abgebildet, der die weniger stabilen Randbezirke des Bogens ausblendete. Instabilitäten des Lichtstromes durch den Eingangsspalt konnten weitgehend vermieden werden durch Betrieb an einer hochstabilisierten Gleichspannungsquelle (2 Geräte Hewlett-Packard Mod.6269A in Serienschaltung) und durch Auswechseln der Lampen nach ca. 100 Brennstunden.
Der Lichtstrom konnte mit einer Frequenz von 122 Hz durch ein 19-flügeliges, von einem Synchronmotor getriebenes Chopper-Rad zerhackt werden. Der Chopper lieferte außerdem über eine Photodiode ein Referenzsignal zur Ansteuerung des Lock-in. Der Chopper wurde benutzt, wenn einfallende bzw. durchgelassene Intensität mit dem Lock-in gemessen wurden und bei der Eichung der Werte für ΔI und I, die jeweils für eine Messung in gleichen, aber willkürlichen Einheiten angegeben werden.

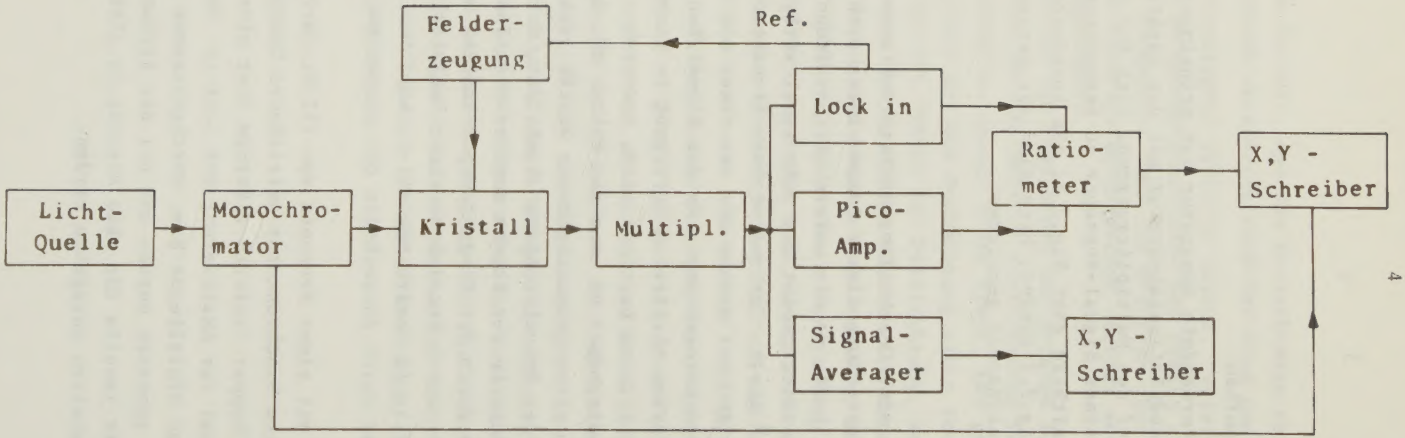


Fig.2.1 Vereinfachtes Blockschaltbild der Apparatur

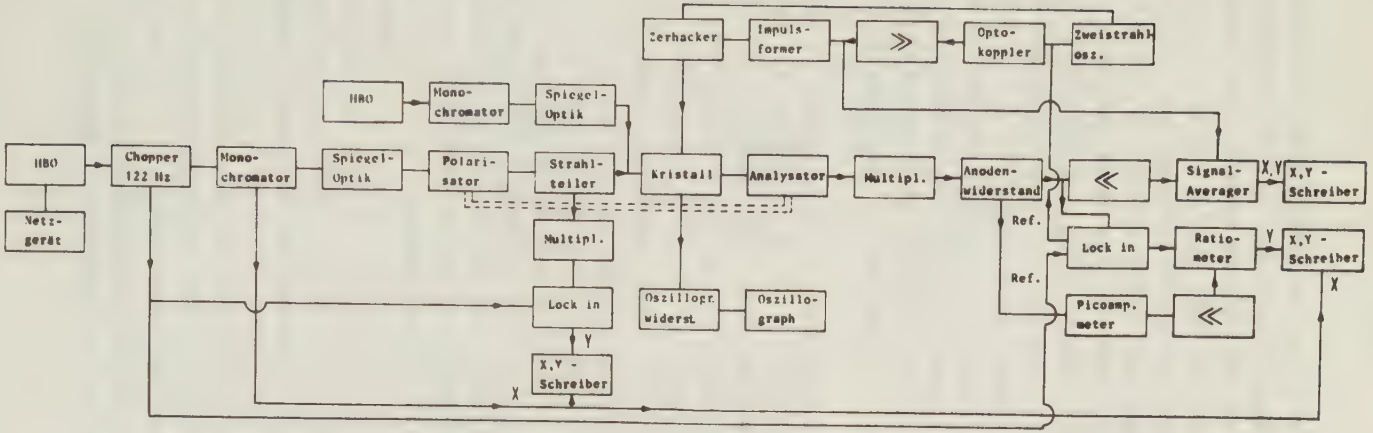
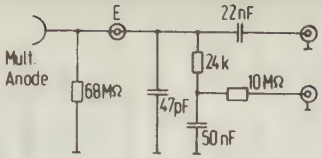


Fig.2.2 Vollständiges Blockschaltbild der Apparatur. Die verschiedenen Meßmöglichkeiten sind gleichzeitig dargestellt.

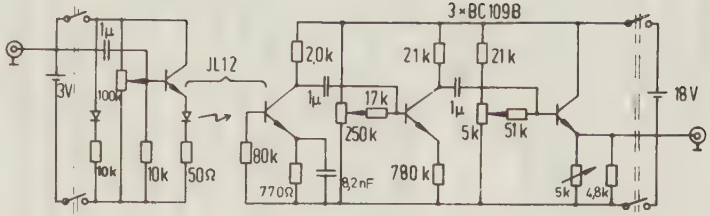
Als Monochromator wurde ein 0,75m-Czerny-Turner-Spektrometer der Fa. Spex benützt (Modell 1700) mit einem Gitter mit 1200 Strichen/mm und Blaze-Wellenlänge von 3000 Å. Die Lineardispersion betrug im nahen UV 11 Å/mm in der ersten Beugungsordnung. Es wurde meist mit Spaltbreiten von 20 µm und einer Spalthöhe von 2 mm gearbeitet. Die Stellung des Gitters und damit die eingestellte Wellenlänge wurde durch ein außen angeflanschtes Endlos-Potentiometer analog abgenommen (Schaltbild 2.3c) und dem Schreiber als X-Signal zugeführt. Diese indirekte Messung führte zu unkontrollierbaren Fehlern von einigen Zehntel Angström in der Anzeige, sodaß bei den meisten Messungen für ΔI (λ) und $I(\lambda)$ zwei X-Y-Schreiber parallel betrieben wurden und die Zuordnung von Transmissionsstruktur $I(\lambda)$ und Modulation $\Delta I(\lambda)$ anhand von gleichzeitig gemessenen Kurven vorgenommen wurde.

Der Ausgangsspalt des Monochromators wurde über zwei Umlenkspiegel und einen Konkavspiegel astigmatisch auf den Kristall abgebildet: Durch Verwendung einer Spiegeloptik wurde der chromatische Fehler vermieden, der Justieren der Apparatur im sichtbaren und Messen im UV bei einfachen Quarzlinsen sehr erschwert. Das Licht hat am Kristallort einen Polarisationsgrad $\frac{I^{\perp} - I^{//}}{I^{\perp} + I^{//}}$ von 22 Prozent. Bei den Modulationsmessungen im Gebiet der Exzitonen wurde ohne Polarisator gearbeitet. Die Absorption ist jedoch für $E \perp c$ so groß, daß diese Komponente bei einer Kristalldicke von 0,5 mm für $\lambda < 3690$ Å vollständig absorbiert wird. Für die Modulationsmessungen zur Untersuchung des Pockelseffektes wurden gekreuzte Polarisatoren benützt, die - nach Justierung auf maximale Auslöschung - durch eine mechanische Kopplung gemeinsam um die durch den Kühltopf verlaufende optische Achse gedreht werden konnten. Als "Polarisator" wurde eine Polarisationsfolie (Käsemann P-UV2) benutzt, als "Analysator" ein Glan-Thompson-Polarisationsprisma. Mit dieser Anordnung konnte auch die Lage der c-Achse des Kristalls auf etwa $0,1^{\circ}$ festgelegt werden. Die Empfindlichkeit der Anordnung setzte jedoch voraus, daß die Fenster des Kühltopfes den Polarisationsgrad nicht beeinflußten. Aus diesem Grund wurden die äußeren, vakuumdichten Fenster mit einem knetbaren Apiezon-Kitt befestigt, die inneren nur lose mechanisch gehaltert.

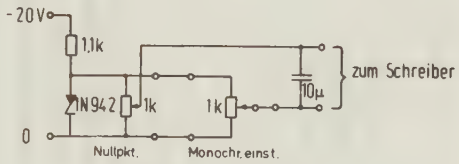
a)



b)



c)



d)

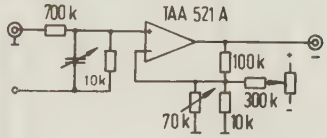


Fig.2.3 Schaltbilder

a) Anodenwiderstand des Multiplier
b) Optokoppler
c) Wellenlängenanzeige
d) Gleichspannungs-verstärker

Zum Nachweis der durchgelassenen Intensität und der Modulation wurde ein Multiplier (Valvo Typ XP 2000) benützt. Bei Modulationsmessungen der beschriebenen Art wird die Meßgrenze von $\Delta I/I$ durch das Rauschen des nicht modulierten Signals I bestimmt. Die Auswahl des Multipliers erfolgte so, daß die durch den Empfänger bedingten Rauschanteile möglichst niedrig waren; das bedeutete die Forderung von hoher Kathodenempfindlichkeit, hohem Überführungsgrad der Photoelektronen zur ersten Dynode und hoher Sekundärelektronenemission der ersten Dynodenstufen.

Zur Kontrolle von eventuell möglichen Photoleitungseffekten wurde noch ein zweiter Beleuchtungsstrahlengang aufgebaut mit Hg-Höchstdrucklampe (HBO 100 W/2), Monochromator (Jarrel-Ash) und Spiegeloptik. Dabei wurde der Kristall so beleuchtet, daß Licht von diesem zweiten Strahlengang nicht in den Multiplier gelangen konnte.
Zur Kontrolle der einfallenden Strahlung wurde noch ein zweiter Multiplier benutzt, der mit einem kleinen Bruchteil der einfallenden Strahlung beleuchtet wurde. Als "Strahlteiler" diente das äußerste Kühltopffenster.
Die optische Justierung wurde weitgehend mit einem Helium-Neon-Laser durchgeführt.

2.3. Elektrischer Teil

2.3.1. Nachweisgeräte

Das Modulationssignal ΔI wurde gewöhnlich mit einem Lock-in-Verstärker (PAR, Mod.HR 8) gemessen und zwar wurde die Grundwelle der Fourierzerlegung untersucht. Gleichzeitig konnte die auf den Multiplier fallende Intensität I durch Messung des Anodenstromes mit einem Gleichstrom-Picoamperemeter (Keithley Mod. 414 S) bestimmt werden. Die Schaltung von Anodenwiderstand und Anpassungswiderstand für das Amperemeter zeigt Fig.2.3a. Die beiden Signale ΔI und I konnten dann einzeln oder als Quotient über ein Ratiometer (Ithaco Mod.3512) auf einen X-Y-Schreiber (Bryans Mod. 26000) gegeben werden.
Zur relativen Eichung der Meßkanäle für I und ΔI, zur Anpassung der verschiedenen Meßbereichseinteilungen von Lock-in und Amperemeter und zur Erreichung des notwendigen Spannungspegels für das Ratiometer wurde zwischen Amperemeter und Ratio-

meter noch ein Zwischenverstärker benutzt (Fig.2.3d). Zur Eichung wurden bei konstanter Lichtleistung die Anzeige des Lock-in mit Verwendung des Choppers verglichen mit der Anzeige des Amperemeters ohne Verwendung des Choppers.
Parallel zu dieser Meßanordnung zur Bestimmung von $\Delta I(\lambda)$ konnte - nach Vorverstärkung (Low-Level-Preamplifier Tektronix Mod.122) - mit einem Signal-Averager (Nicolet Mod.1072) der zeitliche Verlauf des Modulationssignals $\Delta I(t)$ beobachtet werden. Für hohe Modulationsfrequenzen wurde anstelle des Signal-Averager ein Sampling-Oszillograph (Hewlett-Packard Mod.175A) verwendet, der mit geringer Scanninggeschwindigkeit und starker Integration des Ausgangssignals praktisch als Box-Car-Integrator betrieben wurde.

2.3.2. Felderzeugung

Die Steuerung der Felderzeugung geschah von der Referenzspannung des Lock-in aus, der in der "Internal Mode" betrieben wurde. Zur galvanischen Entkopplung von Felderzeugung und Nachweiselektronik wurde das Referenzsignal zunächst über einen (batteriebetriebenen) Optokoppler mit Verstärker geleitet (Fig.2.3b). Mit dem Ausgangssignal wurde ein Impulsgenerator (Cintel Mod. 3352) angesteuert, dessen Impulse mit Tastverhältnis 1:1 in einem Zerhacker verstärkt und zur Ansteuerung einer Pentode PL 504 benützt wurden, mit der die Spannung eines Hochspannungsnetzgerätes (Oltronix A3,4K-40R) am Kristall ein- und ausgeschaltet wurde.
Die Elektroden des Kristalls wurden beide isoliert aus dem Kryostaten herausgeführt, sodaß durch Umstecken der elektrischen Zuführung vom Zerhacker die Feldrichtung geändert werden konnte. Die zweite Elektrode wurde nicht direkt, sondern über einen Oszillographierwiderstand geerdet, sodaß der (Verschiebungs-) Strom zur Kontrolle der richtigen Funktion des Zerhackers und eventueller Durchschläge oszillographiert werden konnte.

Um die Phasenlage zwischen Modulationssignal und Spannungsverlauf am Kristall bestimmen zu können, wurden Referenzsignal des Lock-in und Gitterspannung der PL 504 im Zerhacker auf einem Zweistrahloszillographen (Tektronix Mod.585 "Chopping

Mode") beobachtet und der Triggerzeitpunkt des Impulsgenerators so eingestellt, daß trotz verschiedener phasenverschiebender Elemente in der Schaltung Referenzspannung und Spannung am Kristall genau gleichphasig waren.

3. Präparation und Einbau der Kristalle.

Die Zinkoxidkristalle, die für diese Arbeit verwendet wurden, sind von Helbig (47) aus der Dampfphase gezüchtet worden und waren nicht bewußt dotiert. Trotzdem wurden sie - aus Gründen, die im Anhang 1 erläutert werden - zur Reinigung einem Ausdiffusionsverfahren unterworfen. Sie wurden dabei in einem peinlich sauber gereinigten Quarzrohr (12^h Quarzätze, 48^h entionisiertes Wasser, 24^h bei 1250^oC getempert) etwa 80 Stunden bei 970^oC im Sauerstoffstrom getempert. Dazu wurde ein Ofen benutzt, in dem sonst keine Dotierungen durchgeführt wurden. Zuvor wurden die Kristalle auf einer Drahtsäge aus größeren Kristallstücken herausgesägt und auf Schleifpapier grob geschliffen. Nach der Ausdiffusion wurden die Kristalle mit Diamantpaste in den Körnungen $7\mu m$ und $0{,}7\mu m$ poliert, bis sie ebene, spiegelnde Flächen hatten.

Die Kristalle wurden zwischen zwei Kupferbacken, die als Elektroden dienten, montiert. Die Feldrichtung war dabei immer senkrecht $\vec{k}$. Eine der Elektroden wurde in einem Schlitz geführt und durch zwei Blattfedern so an den Kristall angedrückt, daß dieser in vertikaler Lage von den Elektroden gerade gehalten wurde. Die Elektroden waren gegen den Kühlfinger durch kristalline Quarzplättchen (mit c-Achse senkrecht zur Plättchenebene) elektrisch isoliert - bei guter thermischer Ankopplung an das Heliumbad vgl.Fig.3.1. Um Injektion von Ladungsträgern aus den metallischen Elektroden in die Kristalle zu verhindern (Näheres hierzu in Anhang 2), wurden Stücke einer 12μ - starken Hostaphanfolie mit einem elektrisch leitenden Silberoxidharz auf die Kupferelektroden geklebt. Die damit entstehende "künstliche Sperrschicht" wurde durch Modulation mit gepulster Gleichspannung kapazitiv überbrückt. Die Feldstärke F am Kristall ist dann durch die Verschiebungsströme bedingt, die die "Sperrschicht"-Kapazität umladen. Ein (innerhalb der Zeit 1/2) konstantes Feld erhält man, wenn die Periode $\frac{1}{\nu}$ der Pulse klein ist gegen die Zeitkonstante des Verschiebungsstromes, die sich aus der dielektrischen Relaxationszeit und einem Geometriefaktor zusammensetzt. Diese Bedingung war bei den untersuchten Kristallen bei Heliumtemperatur mit Modulationsfrequenzen in der Grössenordnung von 1 kHz zu erfüllen.

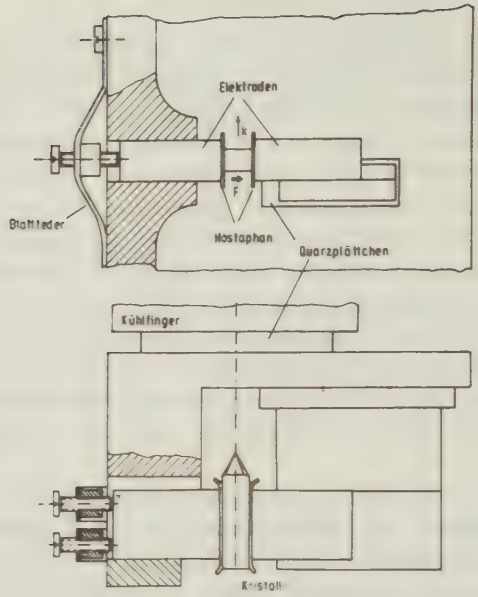


Fig.3.1 Kristallhalterung

Der Einbau der Kristalle zwischen dünne, isolierende Elektroden hat noch eine weitere Folge: Obwohl an die Elektroden zerhackte Gleichspannung angelegt wird, also zwischen Null und einem Maximalwert schwankte, treten durch Lade- und Entladestrom am Kristall Spannungen mit beiderlei Vorzeichen auf. Daher beobachteten wir bei einem Tastverhältnis von 1:1 bezüglich des Ein- und Ausschaltens der Spannung und bei Messung der Grundwelle mit dem Lock-in, immer nur Terme in ungeraden Potenzen des Feldes. Gerade diese Terme enthalten aber die richtungsabhängigen Effekte. Als Feldrichtung wird stets die Richtung des von außen angelegten Feldes angegeben.

4. Symmetrie der Einteilchen - und Zweiteilchenzustände in Zinkoxid.

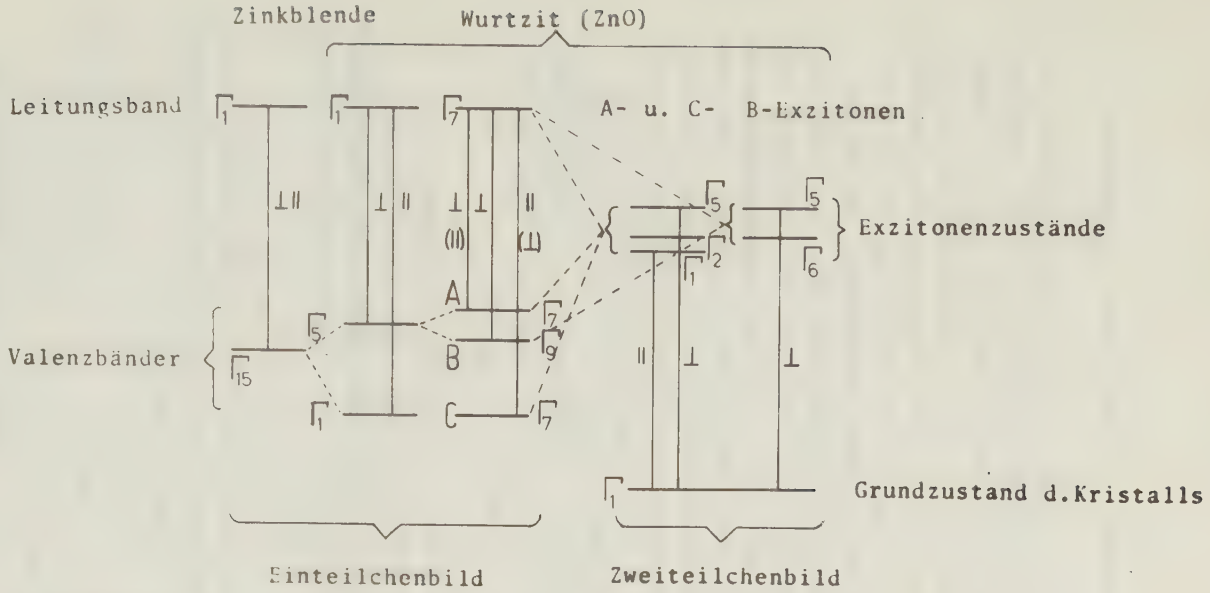
4.1. Kristall ohne Störung.

Zinkoxid kristallisiert im Wurtzitgitter, das der Punktgruppe C_{6v} angehört. Die 12 Symmetrieelemente der Gruppe lassen sich für die Einfachgruppe in 6, für die Doppelgruppe in 9 Klassen einteilen. Die Charaktertafel, die Multiplikationstafel und die Kompatibilitätstafel sind bei Koster et.al. (6) angegeben. Die Grundzüge der Bandstruktur von ZnO lassen sich weitgehend verstehen, wenn man in quasikubischer Näherung (7,8) von einem "tight-binding" Modell ausgeht, das mit einem s-artigen Leitungsband aus den 4s-Zuständen der Zinkatome und mit drei p-artigen Valenzbändern aus den 2p-Zuständen der Sauerstoffatome arbeitet. Schwierigkeiten bereitet allerdings die Zuordnung der experimentell beobachteten Energien am Γ-Punkt, die bisher nicht eindeutig durchführbar ist: Es wurden zwei Modelle zur Anordnung der Valenzbänder von Thomas und Hopfield (7,9) bzw. Park et.al.(10) entwickelt. Keines der beiden Modelle kann als endgültig bewiesen oder widerlegt gelten. Es passen jedoch eine große Anzahl von experimentellen Ergebnissen weit besser zu dem ersten Modell als zum zweiten, sodaß das Thomas-Hopfield-Modell fast ausschließlich verwendet und als das richtige Modell allgemein akzeptiert wird. Der Unterschied zwischen beiden Modellen liegt im Vorzeichen des Parameters der Spin-Bahn-Kopplung. Das Thomas-Hopfield-Modell verlangt eine negative Spin-Bahn-Kopplung, die über einen starken Einfluß der d-Elektronen (3d-Zustände des Zinks) erklärt werden kann. Die Lage und der Einfluß dieser d-Bänder sind jedoch in der Literatur noch umstritten. (11-14)
Aus Gründen, die später erläutert werden, sollte die Elektromodulation an ZnO prinzipiell Aussagen über den Einfluß der d-Elektronen machen können und damit möglicherweise eine Entscheidung zwischen den erwähnten beiden Modellen herbeiführen können, falls es möglich wird, Experiment und Auswertung eindeutig auszuführen. Eine solche Entscheidung war jedoch im Rahmen dieser Arbeit noch nicht möglich.

4.1.1. Einteilchenzustände

Im einzelnen macht das quasikubische Modell von Hopfield und Thomas (7,8,9) folgende Aussagen:
Die sechs p-Zustände des Sauerstoffions O^{2-} bilden die Valenzbandstruktur am Γ-Punkt. Das ist einmal aufgrund des teilweise ionischen Charakters des ZnO zu erwarten, zum anderen wird diese These durch den Vergleich mit der Bandstruktur anderer II-VI-Verbindungen gerechtfertigt, die in der kubischen Zinkblende-Struktur kristallisieren: Aus Bandstrukturberechnungen weiß man hier seit langem, daß die Valenzbänder aus p-Zuständen des Elements der VI.-Gruppe gebildet werden und ihr Maximum im Γ-Punkt haben. Im Wurtzit-Gitter sind - bei idealem c/a-Verhältnis - die nächsten und die meisten der übernächsten Nachbarn dieselben wie im Zinkblendegitter (15); daher werden Zustände, die an Gitterpunkten einigermaßen lokalisiert sind, vom Unterschied zwischen Zinkblende- und Wurtzitstruktur nur wenig beeinflußt.
Die Unterschiede zwischen den beiden Strukturen wirken sich in zwei Punkten aus:
1. Die Einheitszelle von Wurtzit ist in $[0,0,0,1]$ -Richtung doppelt so groß wie die Einheitszelle von Zinkblende in der entsprechenden Richtung ($[1,1,1]$). Die Brillouinzone ist in dieser Richtung für Wurtzit daher nur halb so groß, die Zahl der Zustände dagegen für jeden k_z-Wert doppelt so groß wie für Zinkblende. Vernachlässigt man den Unterschied zwischen den beiden Molekülen der Einheitszelle, so kann man die Bandstruktur in der Mitte der Λ-Achse falten und erhält die Zustände des L-Punktes von Zinkblende am Γ-Punkt von Wurtzit. Damit erreicht man die Verdopplung der Zustände in k_z-Richtung. Die zusätzlichen besetzten Bänder liegen aber am Γ-Punkt alle tiefer als die höchsten Valenzbänder und beeinflussen Übergänge im Bereich der Energielücke nicht. Sie sind bei Einquantenabsorptionsmessungen an der Bandkante nicht von Interesse, während sie bei höheren Energien in Zweiquantenabsorption (aus dem Γ_6-Band) von Pensl (16) beobachtet wurden.

2. Das hexagonale Kristallfeld (Parameter δ) spaltet die Γ_{15}-Zustände des Zinkblendegitters in Γ_1 (einfach) und Γ_5 (zweifach



Wechselwirkungsparameter:				
Kristallfeld δ	$= 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
Spin-Bahn-Kopplung λ	$= 0$	$= 0$	< 0	< 0
Austauschenergie Δ				$\neq 0$

Fig.4.1 Einteilchen- und Zweiteilchen-Zustände in Zinkoxid.

entartet) im Wurtzitgitter auf (vgl.Fig.4.1 und Abschn.4.1.2.)

Die Berücksichtigung der Spins und der Spin-Bahn-Wechselwirkung bringt die Aufspaltung des 2-fach entarteten Γ_5-Zustandes in Γ_7 und Γ_9. Aus dem Γ_1-Zustand wird ebenfalls ein Γ_7-Zustand. Auch das Leitungsband wird bei k = 0 zu einem Γ_7-Zustand. Die Größe der Aufspaltung wird durch den Parameter λ der Spin-Bahn-Kopplung bestimmt und hängt von der Beimischung der 3d-Elektronen des Zn^{2+}-Ions zu den oberen Valenzbändern und von der Spin-Bahn-Wechselwirkung der freien Ionen ab.Für ZnO muß das Thomas-Hopfield-Modell ein kleines, negatives λ verlangen, was durch Arbeiten von Shindo et.al. (17) gerechtfertigt erscheint. Alle anderen II-VI-Verbindungen mit Wurtzitstruktur haben eine große positive Spin-Bahn-Wechselwirkungs-Konstante λ. ZnO hat also unter den II-VI-Verbindungen dadurch eine Sonderstellung, daß die Valenzbänder in der "umgekehrten" Reihenfolge (Γ_7 - Γ_9 - Γ_7) angeordnet sind -bedingt durch die negative Spin-Bahn-Kopplungskonstante λ - und dadurch, daß die Größe ihrer Aufspaltung und ihre Matrixelemente sehr stark durch das Kristallfeld bestimmt sind ($\delta \gg |\lambda|$).

4.1.2. Zur Kristallfeldaufspaltung der p-Funktionen des Sauerstoffes.

Wir wollen die Kristallfeldaufspaltung der p-Funktionen etwas genauer untersuchen, um sie bei der Elektromodulation berücksichtigen zu können.

Im Rahmen des "tight-binding" Modelles wird zur Berücksichtigung der Kristallfeldaufspaltung der Valenzbänder am Γ-Punkt folgender Ansatz für die Störungsrechnung gemacht:

$$H = H_{Ion} + H_K$$

Dabei werden als Lösung des Problems H_{Ion} die p-Funktionen des Sauerstoffs verwendet. H_K beschreibt den Einfluß des Kristallfeldes. Mit z als Kristallachse und ausgezeichneter Richtung des Kristallfeldes ist es naheliegend, folgende Linearkombinationen von p-Funktionen als Basis zu nehmen (nach 18):

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{-1} - p_{+1})$$

$$= \frac{R(r)}{\sqrt{2}}(Y_1^{-1} - Y_1^{+1}) = +\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\ \frac{1}{r}\ x\ R(r)$$

$$p_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(p_{-1} + p_{+1}) =$$

$$= i \cdot \frac{R(r)}{\sqrt{2}}(Y_1^{-1} + Y_1^{+1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\ \frac{1}{r}\ y\ R(r)$$

$$p_z = p_o = R(r)\ Y_1^o = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\ \frac{1}{r}\ z\ R(r)$$

wobei in üblicher Weise

p_m die Wellenfunktion zum Bahndrehimpuls l = 1 mit der Komponente l_z = m

Y_l^m die sphärischen Harmonischen $Y_1^m\ (\Theta,\varphi)$

R(r) die Radialfunktion der 2p-Funktion

bedeuten.

Der Kristallfeldterm H_K wird ebenfalls nach Kugelfunktionen Y_1^m entwickelt:

$$H_K(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{lm}\ r^l\ Y_l^m\ (\Theta,\varphi)$$

Die Glieder dieser Entwicklung müssen einzeln der Symmetrie des Feldes gehorchen: Daher können Aussagen darüber gemacht werden, welche der Entwicklungskoeffizienten A_{lm} gleich Null sein müssen. Bis l = 3 bleiben folgende Koeffizienten übrig: A_{00}, A_{10}, A_{20}, $A_{3\,-3}$, $A_{3\,+3}$. Von den zugehörigen Kugelfunktionen hat nur Y_3^o ungerade Parität bezüglich Inversion der z-Achse. $A_{30}\ r^3\ Y_3^0$ ist somit das erste Glied in der Entwicklung des Kristallfeldes, das den polaren Charakter von ZnO widerspiegelt.

Führt man jetzt die Störungsrechnung mit den oben angegebenen p-Funktionen im Kristallfeld durch, so treten für die Matrixelemente Integrale der Form

$$< Y_{1_3}^{m_3} / Y_{1_2}^{m_2} / Y_{1_1}^{m_1} >$$

auf, die durch Clebsch-Gordon-Koeffizienten C auszudrücken sind. Sie sind proportional zu

$$C(l_1,l_2,l_3;m_1,m_2,m_3) \cdot C(l_1,l_2,l_3;0,0,0).$$

Diese Ausdrücke sind aber nur unter bestimmten Bedingungen für die l_i und m_i ungleich Null und können aus Tabellen (z.B. Condon and Shortley (19) oder Edmonds (20)) entnommen werden. Im hier untersuchten Fall hat das zur Folge, daß nur folgende Matrixelemente existieren:

Der Term $A_{oo}\, r^o\, Y_o^o$. Er liefert einen konstanten Beitrag zu allen $\langle p_i/H_K/p_i\rangle$

$$\langle p_z/A_{20}\, r^2\, Y_2^0\, /\, p_z\rangle = A_{20}\sqrt{\frac{1}{5\pi}} \cdot \int R^2(r)\cdot r^2\, d\tau$$

$$\left.\begin{aligned}\langle p_x/A_{20}\, r^2\, Y_2^0\, /p_x\rangle\\ \langle p_y/A_{20}\, r^2\, Y_2^0\, /p_y\rangle\end{aligned}\right\} = -\frac{1}{2}\, A_{20} \cdot \sqrt{\frac{1}{5\pi}} \int R^2(r)\cdot r^2\, d\tau$$

Alle anderen Glieder der Störmatrix sind null, insbesondere die gemischten Glieder der Form $\langle p_x/H_K/p_y\rangle$. Das bedeutet, daß die Störmatrix mit den gewählten Basisfunktionen diagonal ist und der p_z-Zustand durch das Kristallfeld eine Energieverschiebung erfährt: die Kristallfeldaufspaltung δ.
Null sind insbesondere auch die Glieder $\langle p_x/A_{30}\, r^3 Y_3^0/p_x\rangle$ und alle anderen Glieder mit höheren ($l > 3$) Termen der Kristallfeldentwicklung. Das bedeutet, daß in den p-Anteil der Wellenfunktionen durch die Kristallfeldaufspaltung keine Terme eingehen, die berücksichtigen, daß die Achse von ZnO polar ist. Der Term $A_{20}\, r^2\, Y_2^0$ der Kristallfeldentwicklung, der in δ eingeht, ist - wie schon oben dargelegt - von gerader Parität. Die Polarität der c-Achse geht somit erst in Beiträge der d-Funktionen zu den Valenzbändern ein. Gerade diese Beiträge sind aber wieder nötig, um die negative Spin-Bahn-Kopplung für die Valenzbänder in ZnO zu verstehen. Wenn nun Elektroabsorptionsmessungen die Polarität der c-Achse widerspiegeln, so kann man daraus evtl. Aussagen über den Beitrag der d-Funktionen zu den beteiligten Zuständen erwarten.

4.1.3. Exzitonenzustände.

Geht man von dem bisher dargelegten Einteilchenbändermodell zur Betrachtung von Zweiteilchenzuständen über, so muß man die oben plausibel gemachten Wellenfunktionen der drei Valenzbänder multipliziert mit den zugehörigen Spinfunktionen der Leitungsbandfunktionen (Γ_7) kombinieren. Man erhält auf diese Weise zunächst 12 Exzitonenfunktionen und -energien. Diejenigen Zustände, in die Übergänge dipolerlaubt sind, spalten nocheinmal in einen longitudinalen und einen transversalen Zustand auf, entsprechend der verschiedenen Größe der Austauschwechselwirkung Δ. Die irreduziblen Darstellungen ergeben sich aus der Zerlegung der Produktwellenfunktionen nach irreduziblen Darstellungen nach dem bekannten Schema

$$\Gamma_{\text{Exz.}} = \Gamma_{\text{Enveloppe}} \times \Gamma_{\text{Loch}} \times \Gamma_{\text{Elektron}}$$

Für die energetisch tiefsten Exzitonenzustände mit der Hauptquantenzahl n = 1, also s-Envelope, ergeben sich die irreduziblen Darstellungen (vgl. Tabelle 1)

$$\Gamma_1 \times \Gamma_7 \times \Gamma_7 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_5 \quad \text{für das A- und C-Band}$$

$$\Gamma_1 \times \Gamma_9 \times \Gamma_7 = \Gamma_5 + \Gamma_6 \quad \text{für das B-Band}$$

Γ_5 und Γ_6 sind zweidimensionale Darstellungen und können daher unter dem Einfluß einer Störung aufspalten, Γ_1 und Γ_2 sind eindimensionale Darstellungen und können nicht weiter aufspalten. (vgl. Fig.4.1)

Das einfachste quantitative Modell eines Exzitons ist seine Beschreibung als Elektron-Loch-Paar mit Coulombwechselwirkung ($K(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \cdot \frac{e^2}{r^2} = \frac{1}{\varepsilon \cdot \varepsilon} \frac{e^2}{r^2}$). Man erhält damit für jedes Valenzband eine Serie von wasserstoff-ähnlichen Zuständen E_n. Die wichtigsten Kenngrößen kann man folgendermaßen im Vergleich mit den entsprechenden Größen des Wasserstoffatoms (Index H) angeben (MKSA-System):

Lage der Energieeigenwerte:

$$E_n = E_c - R_{ex} \cdot n^{-2}$$

Tabelle 1

Exzitonenzustände in ZnO (n = 1)

Valenzband	Wellenfunktion	Einteilchenquantenzahlen	Darstellung	$\Delta]_z$	Dipolübergang	Spinflip	Osz.-stärke
A	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x + ip_y)\downarrow S\uparrow$	$S_{ze} = +1/2$ $l_{zh} = +1, S_{zh} = -1/2$	$A\Gamma_5$	+ 1	$\perp$	nein	groß
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x - ip_y)\uparrow S\downarrow$	$S_{ze} = -1/2$ $l_{zh} = -1, S_{zh} = +1/2$	$A\Gamma_5$	- 1	$\perp$	nein	groß
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x + ip_y)\downarrow S\downarrow$	$S_{ze} = 1/2$ $l_{zh} = 1, S_{zh} = -1/2$	$A\Gamma_1$	0	$\parallel$	ja	klein
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x - ip_y)\uparrow S\uparrow$	$S_{ze} = -1/2$ $l_{zh} = -1, S_{zh} = 1/2$	$A\Gamma_2$	0	verboten	ja	klein
B	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x + ip_y)\uparrow S\downarrow$	$S_{ze} = -1/2$ $l_{zh} = 1, S_{zh} = 1/2$	$B\Gamma_5$	+ 1	$\perp$	nein	groß
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x - ip_y)\downarrow S\uparrow$	$S_{ze} = 1/2$ $l_{zh} = -1, S_{zh} = -1/2$	$B\Gamma_5$	- 1	$\perp$	nein	groß
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x + ip_y)\uparrow S\uparrow$	$S_{ze} = 1/2$ $l_{zh} = 1, S_{zh} = 1/2$	$B\Gamma_6$	+ 2	verboten	ja	klein
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x - ip_y)\downarrow S\downarrow$	$S_{ze} = -1/2$ $l_{zh} = -1, S_{zh} = -1/2$	$B\Gamma_6$	- 2	verboten	ja	klein
C	$p_z\uparrow S\uparrow$	$S_{ze} = +1/2$ $l_{zh} = 0, S_{zh} = 1/2$	$C\Gamma_5$	+ 1	$\perp$	ja	klein
	$p_z\downarrow S\downarrow$	$S_{ze} = 1/2$ $l_{zh} = 0, S_{zh} = -1/2$	$C\Gamma_5$	- 1	$\perp$	ja	klein
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_z\uparrow S\downarrow + p_z\downarrow S\uparrow)$	$S_{ze} = +1/2$ $l_{zh} = 0, S_{zh} = \pm 1/2$	$C\Gamma_1$	0	$\parallel$	nein	groß
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_z\uparrow S\downarrow - p_z\downarrow S\uparrow)$	$S_{ze} = 1/2$ $L_{zh} = 0, S_{zh} = \pm 1/2$	$C\Gamma_2$	0	verboten	nein	klein

aus: Helbig (5)

mit der Rydbergkonstanten des Exzitons

$$R_{Exz.} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 \epsilon^2} = \frac{\mu}{m_0 \varepsilon^2} R^H$$

$$= \frac{e^2}{2 \varepsilon \epsilon a_{ex}}$$

und Exzitonenradius (n=1)

$$a_{ex} = \frac{\varepsilon \epsilon \hbar^2}{\mu e^2} = \frac{m_0 \varepsilon}{\mu} a^H$$

wobei für die reduzierte Masse gilt:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$$

und für die relative Dielektrizitätskonstante im Wurtzitgitter

$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon^{\parallel} \cdot \varepsilon^{\perp}}$$

Als beste Zahlenwerte können für das A(n=1)-Exziton folgende Werte angegeben werden (nach 5) Diskussion der Werte s. dort)

$E_c - E_v$ = 3,4376 eV
R_{ex} = 60,8 meV
$\mu_{A\parallel}$ = 0,190 m_o
$\varepsilon_{eff.}$ = 6,51
$\mu_{A\perp}$ = 0,188 m_o
a_{ex} = 18 Å

Dieses Wasserstoffmodell liefert die energetische Aufspaltung der oben besprochenen Exzitonenniveaux nicht. Die anzubringenden Korrekturen (insbesondere die Austauschwechselwirkung) und die daraus folgenden Energieeigenwerte der verschiedenen Exzitonen in ZnO sind von Helbig (5) zusammenfassend diskutiert worden. Von dort ist auch Tabelle 1 entnommen worden.

4.1.4. Auswahlregeln für optische Übergänge.

Die Auswahlregeln für optische Dipol-Übergänge ergeben sich aus der Gruppentheorie durch Anwendung der Multiplikationstafel für C_{6V} (6). Dabei transformiert sich der Störoperator

des Lichtes ($\propto \vec{e}\cdot\vec{r}$) wie Γ_1 für $\vec{E} \parallel \vec{c}$ und wie Γ_5 für $\vec{E} \perp \vec{c}$. Fig.4.1 gibt schematisch die Auswahlregeln für die verschiedenen Stufen des Einteilchen- und für das Zweiteilchenbild wieder:

Unter der Wirkung des Kristallfeldes spaltet das im Zinkblendegitter isotrope Valenzband in zwei Bänder Γ_1 und Γ_5 auf, deren Übergänge ins Leitungsband streng polarisiert sind. Im "tight-binding" Modell ist das die Folge der Drehimpulserhaltung: Licht mit $E \perp c$ kann eine Drehimpulskomponente $1_z = \pm 1$ übertragen, Licht mit $E \parallel c$ kann das nicht. Daher können Übergänge von Γ_1 nach Γ_1 (jeweils $1_z = 0$) nur mit $E \parallel c$, Übergänge von Γ_5 ($1_z = \pm 1$) nach $\Gamma_1 (1_z = 0)$ nur mit $E \perp c$ stattfinden.
Durch Spin-Bahn-Wechselwirkung wird das Band Γ_5 weiter aufgespalten. Die Wellenfunktionen p_x, p_y, p_z als ungestörte Wellenfunktionen vor Einschalten der Spin-Bahn-Wechselwirkung diagonalisieren jedoch die Störmatrix nicht. Dadurch kommt es zu einer Mischung der Zustände und damit zu einer "Aufweichung" der Auswahlregeln in dem Sinne, daß von beiden Γ_7-Bändern gruppentheoretisch für beide Polarisationsrichtungen Übergänge ins s-artige Leitungsband (Γ_7) erlaubt sind. Die Größe der Matrixelemente ist jedoch vor allem durch die Aufspaltung durch das Kristallfeld bestimmt, die in ZnO wesentlich größer als die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist. Das hat zur Folge, daß der Übergang von oberen Γ_7^u- Valenzband ("A-Valenzband") eine große Oszillatorstärke für $E \perp c$ aufweist, während der Übergang vom unteren Γ_7^l- Valenzband ("C-Valenzband") große Oszillatorstärke für $E \parallel c$ aufweist. Das Γ_9-Valenzband ("B") bleibt streng polarisiert für $E \perp c$. Das ist durch Klammern um die Angabe der Polarisationsrichtungen in Fig.4.1 angedeutet.
Die Auswahlregeln für die Übergänge in Exzitonenzustände lassen sich ebenfalls im "tight-binding" Modell durch die Berücksichtigung der z-Komponente des Gesamtdrehimpulses des jeweiligen Zweiteilchenzustandes verstehen (Tabelle 1 u. Fig.4.1). Für die Oszillatorstärken gilt ähnliches wie für die Einteilchenanregung des entsprechenden Valenzbandes.

4.2. Störung der Symmetrie von ZnO durch elektrische, magnetische und mechanische Spannungsfelder.

In I wurde gezeigt, wie die Störung der Kristallsymmetrie von ZnO auf elementarer Basis bei der Behandlung von optischen Eigenschaften des Systems Kristall + Feld berücksichtigt werden kann und wie eine solche Betrachtung in Verbindung mit einer einfachen phänomenologischen Theorie die beobachteten Effekte erklären kann. In den meisten Fällen, insbesondere wenn es um eine mikroskopische Erklärung geht, fehlt eine solche Erklärungsmöglichkeit. Wir beschränken uns daher in diesem Kapitel darauf, zu zeigen, welche Entartungen durch eine Störung des Systems aufgehoben werden können und in welche gestörte Niveaux optische Dipolübergänge dann erlaubt sind.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Störungen durch ein elektrisches oder magnetisches Feld oder durch mechanische Verspannungen ist der, daß die Störungen selbst unterschiedliches Symmetrieverhalten aufweisen und ihre Felder verschiedenen Punktgruppen zuzuornden sind: vgl. Fig.4.2.

$\vec{F}$ der Vektor des elektrischen Feldes ist ein polarer Vektor und gibt damit eine Richtung an. Sein Potential und damit sein Einfluß auf den Hamiltonian ist $e \cdot \vec{F} \cdot \vec{r}$. Es hat keine Inversionssymmetrie in Richtung F. Ein homogenes elektrisches Feld transformiert sich nach $C_{\infty v}$.

$\vec{B}$ der Vektor des magnetischen Feldes ist ein axialer Vektor und bestimmt einen Drehsinn. Sein Potential geht durch den Impuls $\vec{p} - e\vec{A}(\vec{r})$ in den Hamiltonian ein, wobei für ein homogenes Feld $\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r})$ ist und sich wie $C_{\infty h}$ transformiert.

σ_{zz} eine mechanische Spannung hat - wenn es eine Normalspannung ist - eine Wirkungslinie, aber keine ausgezeichnete (polare) Richtung, sie besitzt also Inversionssymmetrie. Das Dehnungsfeld einer Normalspannung transformiert sich wie $D_{\infty h}$.

σ_{xy} ist eine Schubspannung. Ihr Dehnungsfeld hat eine zweizählige Achse und eine Spiegelebene senkrecht dazu. Es transformiert sich also nach C_{2h}.

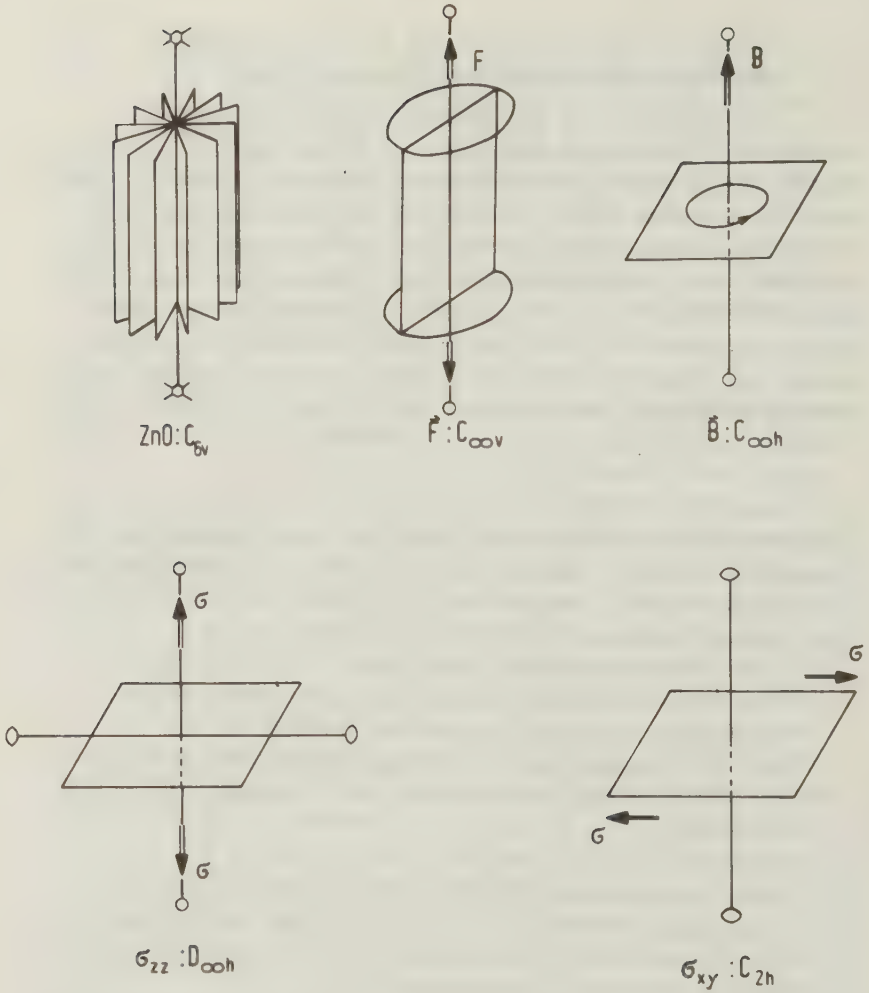


Fig.4.2 Symmetriegruppen der Störungen und des Kristalls.

Die Symmetrie des jeweiligen Systems Kristall + Störung ist die der gemeinsamen Untergruppe von C_{6V} und der Gruppe der Störung unter Berücksichtigung der Achsenlage. Das zeigt Fig.4.3 tabellarisch. Dabei sind wegen der 6-zähligen Symmetrie von ZnO die x-Richtung und die y-Richtung gleichberechtigt. Nach der Kompatibilitätstafel von Koster et.al.(6) lassen sich jetzt die möglichen Aufspaltungen der Exzitonenzustände des gestörten Kristalls und die zugehörigen Symmetriequantenzahlen in den neuen Punktgruppen angeben. Das ist für Störungen parallel zu $\vec{c}$ in Fig.4.4 und für Störungsrichtungen senkrecht zu $\vec{c}$ in Fig.4.5 gemacht. Die verwendeten Bezeichnungen entsprechen denen von Koster et.al. mit einer Ausnahme: Bei uns ist für die Punktgruppe C_s die x,z-Ebene die Spiegelebene (bei Koster die x,y-Ebene) mit den daraus folgenden Änderungen. Über die energetische Lage der aufgespaltenen Niveaux ist nur in einem Fall quantitatives bekannt: Für $\sigma = \sigma_{xx}$ ist die Aufspaltung der Γ_5-Zustände enpsprechend den Messungen von Langer et.al.(21, 22) für Kompression angegeben.

Die beiden Figuren 4.4 und 4.5, die das Ergebnis dieses Abschnittes sind, enthalten drei Aussagen:

1. Die im ungestörten Kristall noch entarteten Zustände Γ_5 und Γ_6 der 1S Exzitonen aller drei Serien können unter dem Einfluß jeder der diskutierten Störungen aufspalten, wenn diese senkrecht zur c-Achse liegen. Das gleiche gilt für ein Magnetfeld $\vec{B} \parallel \vec{c}$.

2. Die Punktgruppen, mit deren Hilfe die gestörten Wellenfunktionen klassifiziert werden, sind je nach Störung verschieden. Daher sind auch die Auswahlregeln unterschiedlich, je nachdem welche Störung und welche Richtung der Störung gewählt wird.

3. Unabhängig von der Größe einer möglichen Aufspaltung und ihrer eventuellen Beobachtbarkeit geben die Auswahlregeln die Möglichkeit und die Beobachtungsrichtung von Übergängen an, die ohne Störung verboten sind. Das ist für A Γ_2 und B Γ_6 von Bedeutung: Hier sollten Messungen der

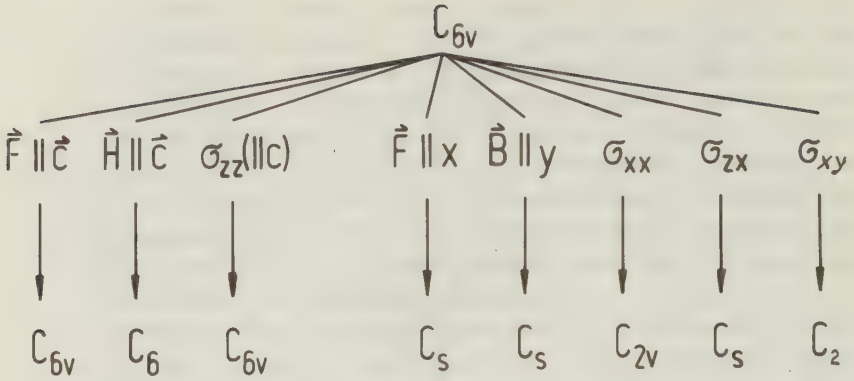


Fig.4.3 Zerfall von C_{6v} in Untergruppen.

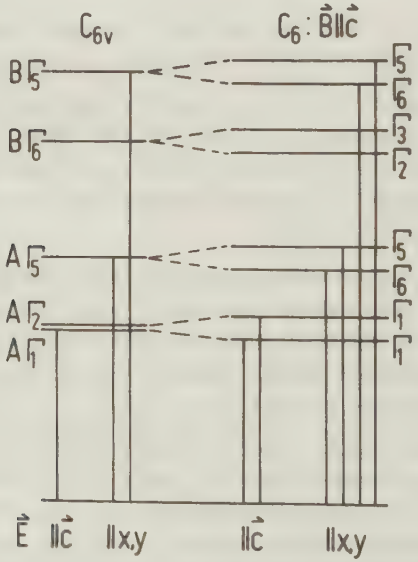


Fig.4.4 Aufspaltungen und Auswahlregeln für Störungen $\parallel \vec{c}$. F_z und σ_{zz} erniedrigen die Symmetrie C_{6v} nicht.

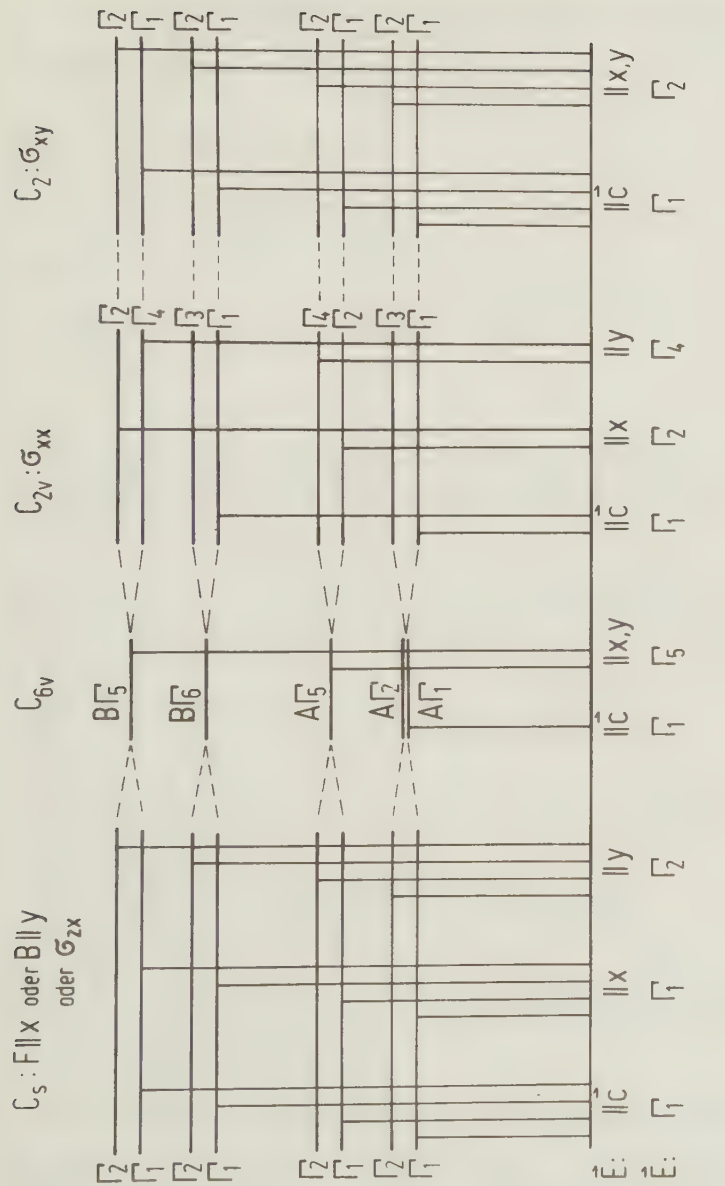


Fig.4.5 Aufspaltungen und Auswahlregeln der n=1 Exzitonen für Störungen senkrecht zu $\vec{c}$.

Absorption im Magnetfeld mit $B \parallel c$ die Zuordnung der Exzitonen zum A- bzw. B-Band eindeutig erbringen und damit zwischen den zwei diskutierten Modellen der Valenzbandstruktur unterscheiden können.

5. Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Absorption.

5.1. Theoretische Aussagen zur Elektroabsorption an Exzitonen.

Der folgende Abschnitt enthält nur qualitative Aussagen zur Elektrabsorption an Exzitonen. Das hat zwei Gründe:
Erstens gibt es keine komplette, abgeschlossene Theorie dazu, die alle Einflüsse berücksichtigt.
Zweitens ist ein quantitativer Vergleich unserer Elektroabsorptionsmessungen mit den vorhandenen theoretischen Ansätzen aus Gründen, die später dargelegt werden, nicht möglich.

Wir beschränken uns daher auf eine Übersicht über die Einflüsse, die bei einer Elektromodulation an Exzitonen eine Rolle spielen können und versuchen, ihre Bedeutung im Falle des ZnO abzuschätzen.

Die Beschreibung des Einflusses eines elektrischen Feldes auf die Absorption muß eine Reihe verschiedener Mechanismen berücksichtigen. Es sind dies
Im Einteilchenbild:
Der Einfluß auf die Absorption durch Änderung der Zustandsdichten.
Der Einfluß auf die Absorption durch Bandmischung und Aufspaltung.
Im Zweiteilchenbild:
Die Änderung der Elektron-Loch-Wechselwirkung.
Die Mischung von Zuständen durch die Austauschwechselwirkung.
Zusätzlich muß in Kristallen ohne Inversionszentrum der (indirekte) Einfluß der piezoelektrischen Deformation auf die Absorption berücksichtigt werden.

5.1.1. Einflüsse des elektrischen Feldes im Einteilchenbild.

Den Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Absorption beschreibt im Einteilchenbild die weit entwickelte Theorie des verallgemeinerten Franz-Keldysh-Effektes (24,25).

a) Einfluß des elektrischen Feldes auf die Zustandsdichte

Ohne äußeres Feld läßt sich die Absorption, beschrieben durch den Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstante, für direkte Übergänge darstellen durch

$$\varepsilon_2(\omega, F=0) \propto \int_{B.Z.} |\vec{e}\cdot\vec{P}_{if}(\vec{k})|^2 \cdot \delta(\Delta E - \hbar\omega)\, d^3k$$

Das ergibt unter der Voraussetzung von k-unabhängigen Matrixelementen die bekannte Form

$$\varepsilon_2(\omega, F=0) \propto |\vec{e}\cdot\vec{P}_{if}|^2 \cdot J(\Delta E)$$

wo $\vec{e}\cdot\vec{P}_{if}$ das Dipolmatrixelement des Überganges und $J(\Delta E)$ die kombinierte Zustandsdichte der beteiligten Bänder bedeuten.

Für den Imaginärteil der DK in einem äußeren Feld $\vec{F}$ folgt für das entsprechende Integral:

$$\varepsilon_2(\omega, F) \propto \int_{B.Z.} |\vec{e}\cdot\vec{P}_{if}(k,F)|^2 \cdot \left\{ \frac{1}{\hbar\Omega} \cdot Ai\left(\frac{\Delta E - \hbar\omega}{\hbar\Omega(k)}\right)\right\} d^3k$$

mit

$$\hbar\Omega(k) = \left[\frac{e^2F^2\hbar^2}{2\mu_{\parallel}(k)}\right]^{1/3} ; \quad \frac{1}{\mu_{\parallel}} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2}{\partial k_{\parallel}^2}\Delta E(k)$$

Im Integral über die Brillouinzone wird also in diesem Fall die Deltafunktion durch eine Airyfunktion ersetzt, die abhängig ist von Feldstärke, Feldrichtung und Struktur des E(k)-Verlaufes. Damit trägt zur Absorption nicht eine Fläche im k-Raum bei, sondern eine Schale um diese Fläche mit einer Dicke von einigen $\hbar\Omega$.

Physikalisch ist das die Folge davon, daß ein elektrisches Feld die Translationssymmetrie in seiner Richtung aufhebt. Damit ist der $\vec{k}$-Vektor parallel zu $\vec{F}$ keine gute Quantenzahl mehr und die Blochfunktionen sind nicht mehr Eigenfunktionen des Hamiltonoperators des Problems, sondern diese sind als Überlagerung von Blochfunktionen eines Bereiches von k-Werten darstellbar. Für $F \rightarrow 0$ zieht sich dieser Bereich wieder auf einen k-Wert, d.h. eine Blochfunktion zusammen.

Für Übergänge vom A-Valenzband in das Leitungsband von ZnO ergibt sich die charakteristische Energie $\hbar\Omega$ in einem - für unsere Messungen typischen - Feld von 150 V/mm mit Werten nach

(S) zu $\hbar\Omega$ = 1,65 meV. Nun ist einerseits die Airyfunktion nur im Bereich einiger $\hbar\Omega$ deutlich von Null verschieden und andererseits ist die Exzitonenbindungsenergie in ZnO mit 61 meV groß gegen $\hbar\Omega$. Daher ist eine quantitative Behandlung von Elektroabsorptionsmessungen in der Nähe der Bandkante von ZnO im Einteilchenbild sicher nicht gerechtfertigt. Die Störung der Einteilchenzustände durch die Coulombwechselwirkung ist, verglichen mit der durch das von außen angelegte Feld, so groß, daß sie nicht vernachlässigt werden kann.

b) Einfluß des elektrischen Feldes auf das Übergangsmatrixelement.

Das elektrische Feld beeinflußt im Einteilchenbild jedoch nicht nur die Zustandsdichte, sondern auch das Matrixelement $|\vec{e}\cdot\vec{P}_{if}(\vec{k},\vec{F})|$ des Überganges. Dieser Term ist insbesondere verantwortlich für die Beobachtung von Linienaufspaltungen (26,27), von Linienverschiebungen (27,28) und von Änderungen der Auswahlregeln (26,29) in Elektromodulationsmessungen. Bei der Diskussion unserer Messungen spielt dieser Term deshalb eine besondere Rolle, weil wir über ihn lineare Effekte in der Elektroabsorption in ZnO erwarten können: Betrachtet man nämlich den Kristall und ein elektrisches Feld parallel zur c-Achse als ein System, so ändert das angelegte Feld den polaren Anteil des Kristallfeldes und muß damit eine Änderung der Kristallfeldaufspaltung hervorrufen, die mit dem Anteil von d-Wellenfunktionen zum Valenzband in Verbindung gebracht werden kann (vgl. Abschn.4.1.2.)

5.1.2. Einflüsse des elektrischen Feldes in Zweiteilchenbild.

a) Einfluß des Feldes auf die Coulombwechselwirkung.

Beschreibt man ein Exziton im Rahmen des Wasserstoffmodells als Elektron-Lochpaar mit Coulombwechselwirkung, so besteht die Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes in der Änderung der Coulombwechselwirkung in

$$V(r) = -\frac{1}{\varepsilon\epsilon}\;\frac{e^2}{r_e - r_h} - eF\cdot x$$

mit $\epsilon = 4\pi\varepsilon_o$

Dieses Problem ist nicht mehr exakt lösbar und wurde für kleine Felder von Ralph (30a), für beliebige Felder von Blossey (30) teilweise numerisch gelöst und ausführlich diskutiert.

Um den Einfluß eines elektrischen Feldes auf ein Exziton zu diskutieren, wird die Ionisierungsfeldstärke F_I definiert: Sie ist die Feldstärke, die über dem Abstand eines Bohr'schen Radius des Exzitons einen Potentialunterschied erzeugt, der gleich der Bindungsenergie des Exzitons ist

$$F_I = \frac{R_{ex}}{e\, a_{ex}}$$

$$= \left(\frac{\mu}{m_o}\right)^2 \frac{1}{\varepsilon^3} F_I^H$$

Die Ionisierungsfeldstärke F_I hängt somit quadratisch von der reduzierten Masse des betreffenden Exzitons und umgekehrt proportional von der dritten Potenz der relativen DK ab. F_I variiert daher stark von einem Material zum anderen: Für Zinkoxid ergibt sich mit den Werten nach Abschn.4.1.3: $F_I(ZnO)$ = 340 kV/cm: Das ist eine außerordentlich hohe Ionisierungsfeldstärke, wenn man mit dem entsprechenden Wert von Germanium $F_I(Ge)$ = 0,55 kV/cm vergleicht (30).
Blossey zeigt, daß deutliche Effekte an Lage und Breite eines 1s-Niveau durch das elektrische Feld erst bei Feldern zu erwarten sind, die größer als etwa 0,05 F_I sind. Das ist für ZnO ein Feld von $1{,}5 \cdot 10^3$ V/mm, das wir experimentell nie erreicht haben. Für kleine Felder ergibt sich eine Linienverschiebung des 1s-Exzitons, die quadratisch von der Feldstärke abhängt:

$$\Delta E = -\frac{9}{8} \left(\frac{F}{F_I}\right)^2$$

mit F = 150 V/mm folgt daraus für ZnO eine Verschiebung von 1,3 μeV zu kleineren Energien.

b) Einfluß des elektrischen Feldes auf die Austauschwechselwirkung.

Das Wasserstoffmodell berücksichtigt nur die Coulombwechselwirkung der effektive-Masse-Teilchen Loch und Elektron. Ein

weiterer Beitrag zur Exzitonen-Bindungsenergie wird durch die Austauschwechselwirkung bedingt und verursacht die Aufspaltung in verschiedene Niveaux. Dieser Beitrag ist wegen des kleinen Exzitonenradius in ZnO verhältnismäßig groß: Die Austauschwechselwirkung ist umgekehrt proportional zur dritten Potenz des Exzitonenradius.
Ein von außen an den Kristall angelegtes Feld beeinflußt die Austauschwechselwirkung und die dadurch bedingte Mischung der Einteilchenzustände in den Exzitonenwellenfunktionen. Dieser Effekt wurde von Mohler (28) und von Daunois (27) als ein dem angelegten Feld proportionaler Term in der Elektroreflexion an CuCl beobachtet und diskutiert. Er brachte bei CuCl den Beweis für negative Spin-Bahn-Kopplung. Wir haben also einen weiteren Einfluß auf das Elektroabsorptionssignal zu erwarten. Da die Austauschwechselwirkung für die einzelnen Exzitonen verschieden ist, insbesondere den Longitudinal-Transversal-Split hervorruft, haben wir hier einen Term im Elektroabsorptionssignal zu erwarten, der ebenfalls zwischen den verschiedenen Exzitonensymmetrien unterscheidet.
Tatsächlich beobachten wir auch in unseren Messungen eine unterschiedliche Verschiebung des $A\Gamma_1$- bzw. $A\Gamma_5^L$-Exzitons.

5.1.3. Einfluß der piezoelektrischen Deformation auf die Elektroabsorption.

ZnO ist piezoelektrisch - wir haben daher in einem von außen angelegten Feld eine Deformation des Kristalls zu erwarten, die ebenfalls einen Einfluß auf die Absorption des Kristalls hat. Im mikroskopischen Bild ist der Einfluß der Verformung sowohl über eine Änderung der Matrixelemente des Überganges als auch über eine Änderung der Austauschwechselwirkung (22) zu erklären.
Wir wollen diesen "indirekten" Einfluß von dem vorher besprochenen "direkten" Einfluß des elektrischen Feldes auf das Elektronensystem bei festgehaltenen Atomrümpfen trennen. Das entspricht der Unterscheidung zwischen elektrooptischen Koeffizienten für "free crystal" (constant stress) und "clamped crystal" (constant strain).

Die Größe des "indirekten" Effektes kann in folgender Weise abgeschätzt werden: Ein elektrisches Feld $\vec{F}$ erzeugt an einem Kristall eine (piezoelektrische) Deformation ε_j. Für den Zusammenhang gilt in Matrixschreibweise (31)

$$\varepsilon_j = \sum_i d_{ij} F_i$$

Für die mechanische Spannung σ, die nach dem Hooke'schen Gesetz die gleiche Deformation hervorruft, gilt:

$$\sigma_i = \sum_j c_{ij} \varepsilon_j$$

Für einzelne Komponenten von σ_i sind die Linienverschiebungen durch Verspannung aus Messungen von Solbrig (32) und von Langer et.al. (22) bekannt. Ebenso sind die piezoelektrischen Konstanten d_{ij} (33) und die Steifigkeiten c_{ij} (34) bekannt. Man kann daher die piezoelektrisch bedingte Linienverschiebung berechnen und erhält so den oben beschriebenen Gitteranteil der Linienverschiebung in einem elektrischen Feld. Mit den zitierten Werten für d_{ij} und c_{ij} ergibt sich für ein Feld in z-Richtung eine Linienverschiebung aufgrund der Deformation des Kristalls in z-Richtung von

$$(\Delta\lambda)_{\text{Gitter},F_z} = \frac{\partial\lambda}{\partial\sigma_{zz}} \cdot \sigma_{zz}$$

$$= \frac{\partial\lambda}{\partial\sigma_{zz}} \cdot \left[(c_{31} + c_{32})\ d_{31} + c_{33}\, d_{33} \right] \cdot F_z$$

$$= -3{,}8 \cdot 10^{-8}\ \frac{\text{Å}}{\text{V/m}} \cdot F_z$$

Das Vorzeichen bedeutet eine Verschiebung zu kleinen Wellenlängen, wenn das Feld parallel zur c-Achse liegt und zu grösseren Wellenlängen, wenn es antiparallel zur c-Achse verläuft.

5.2. Experimentelle Ergebnisse

Wir beschreiben im folgenden die Meßergebnisse für die Transmission I und die Modulation ΔI durch das von außen angelegte Feld. Dabei ist die Modulation durch

$$\Delta I = I(O) - I(F)$$

definiert.

$\Delta I > 0$ bedeutet daher eine Erhöhung der Absorption durch das elektrische Feld, $\Delta I < 0$ eine Erniedrigung. Da wir in Abschn.5.3. die Ergebnisse bezüglich Linienverschiebungen diskutieren unterbleibt eine Auswertung als Änderung der Absorptionskonstanten im Feld.

Transmission und Modulation sind jeweils für eine Figur in denselben willkürlichen Einheiten angegeben. Beide sind von der Dicke des Kristalls abhängig.

5.2.1. Absorption im Exzitonengebiet von ZnO.

Die Absorption der verwendeten Kristalle (Fig.5.1-5.3) ist durch folgende Punkte gekennzeichnet:

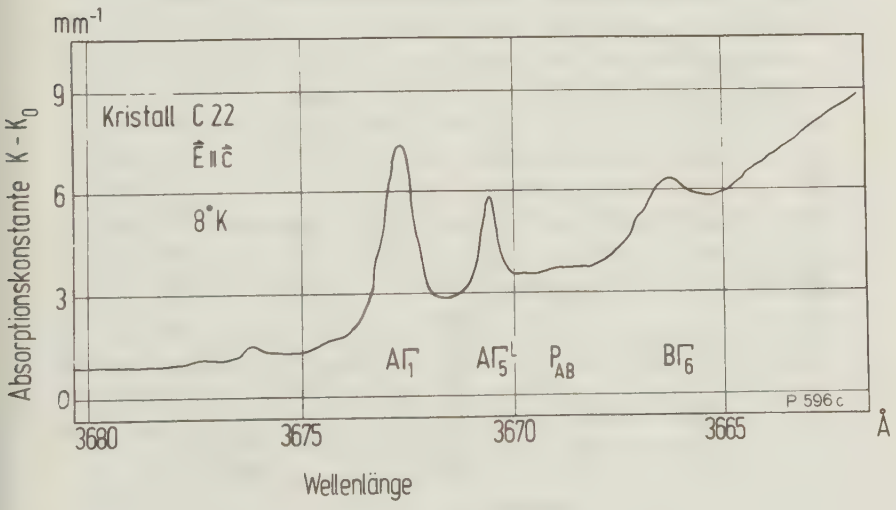


Fig.5.1 Absorptionskonstante $K-K_0$ für $E \parallel c$ im Gebiet der A-Exzitonen. K_0 ist willkürlich.

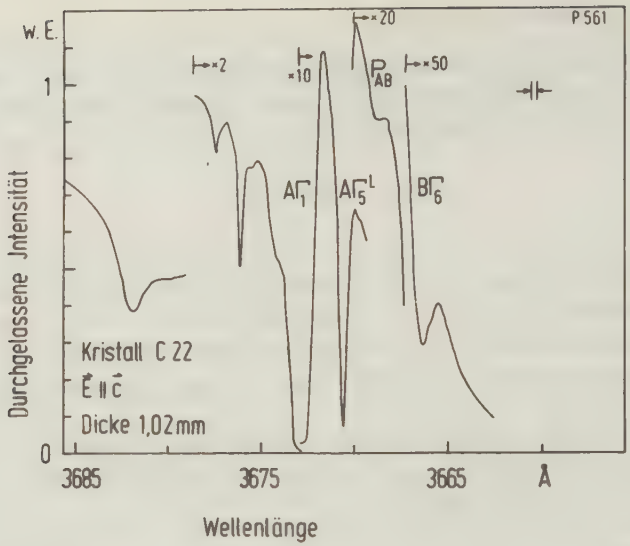


Fig.5.2 Transmissionsspektrum im Exzitonengebiet eines ZnO-Kristalls für $\vec{E} \parallel \vec{c}$.

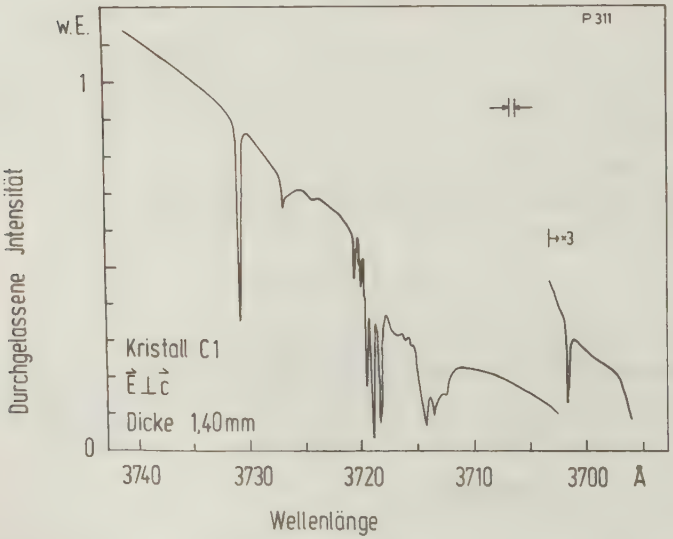


Fig.5.3 Transmissionsspektrum im Exzitonengebiet eines ZnO-Kristalls für $\vec{E} \perp \vec{c}$.

1. Die Absorptionskonstante für E // c (Fig.5.1) zeigt einen generellen Anstieg zu kürzeren Wellen überlagert durch eine Reihe von Maxima. Die beiden gut ausgeprägten Maxima der Fig.5.1 waren immer zu beobachten, wenn überhaupt in diesem Wellenlängengebiet noch Transmissionsmessungen durchgeführt werden konnten. Die übrigen Maxima waren nicht bei allen Kristallen zu beobachten und schwankten in ihrer Größe.
2. Das Transmissionsspektrum für E // c des gleichen, etwa 1 mm dicken Kristalls (Fig.5.2) zeigt außer dem steilen Abfall der durchgelassenen Intensität und den stark ausgeprägten Maxima der Absorption eine deutliche Feinstruktur. Die wiedergegebenen Strukturen sind nach geeigneter Kristallpräparation (vgl. Anhang A.1) bei ein und demselben Kristall alle reproduzierbar, sie sind jedoch sicher durch das Auflösungsvermögen des Monochromators beeinflußt. Das Spektrum der einfallenden Strahlung ist im dargestellten Bereich fast völlig konstant. Es beeinflußt die Strukturen nicht.
3. Die Absorptionskonstante für E ⊥ c ist in dem überwiegend untersuchten Bereich ($\lambda < 3690$ Å) so groß, daß das einfallende Licht in einer Schichtdicke von weniger als 0,1 mm völlig absorbiert wird. In diesem Bereich beziehen sich daher alle von uns ausgeführten Messungen der Absorption und deren Modulation auf Licht mit der Polarisationsrichtung E // c, obwohl hier meist ohne Polarisator gemessen wurde.
4. Auch im Transmissionsspektrum für E ⊥ c finden wir zwischen $\lambda = 3740$ Å und 3690 Å einige meist scharfe Linien (Fig.5.3). Ihre Zahl und Stärke ist vom untersuchten Kristall abhängig.

Die Zuordnung der beobachteten Strukturen zu freien Exzitonenlinien ist die gleiche wie bei Hopfield und Thomas (36) und bei Helbig (5) angegeben, sie ist von dem verwendeten Modell der Valenzbandstruktur abhängig.

5.2.2. Modulationsmessungen mit $F \parallel c$.

Für den Fall elektrisches Feld $\vec{F} \parallel \vec{c}$ und Ausbreitungsvektor $\vec{k} \perp \vec{c}$, $\vec{F}$ zeigen die Figuren 5.4 und 5.5 die Modulation ΔI und die Transmission I des gleichen Kristalls. Beide Modulationskurven ändern ihr Vorzeichen, wenn man die Richtung des elektrischen Feldes umkehrt. Die Modulation der Fig.5.4 erfolgt an Strukturen, die in der Polarisationsrichtung $E \parallel c$ zu beobachten sind. Nur die Linie $\lambda = 3692{,}6$ tritt für $E \perp c$ auf. Die Fig.5.5 zeigt die Modulation einer Linie, die im Transmissionsspektrum für $E \perp c$ zu beobachten ist (vgl.Fig.5.3)

Die Modulationskurve ΔI der Abb.5.5 hat die Linienform, die man erwartet, wenn eine Absorptionslinie durch die Störung ohne Änderung ihrer Linienform im Spektrum verschoben wird. Die beschriebene Vorzeichenumkehr bedeutet dann, daß die Linie im dargestellten Fall $\vec{F} \uparrow\uparrow \vec{c}$ zu größeren Wellenlängen (kleineren Energien) verschoben wird, bei Feldumkehr ($\vec{F} \downarrow\uparrow \vec{c}$) zu kleineren Wellenlängen. Diese Messung läßt sich (nach $\Delta\lambda = \Delta I/(\partial I/\partial\lambda)$) in eine Linienverschiebung von $\Delta\lambda = 5{,}7 \cdot 10^{-3}$ Å umrechnen (Tabelle 2).
Die Modulation der in Fig.5.4 dargestellten Messung läßt sich nicht einfach als ein durch Linienverschiebung zustande gekommenes Spektrum interpretieren. Dazu ist die Linienform der meisten Strukturen in ΔI zu unsymmetrisch und dazu sind die einzelnen Strukturen spektral zu eng benachbart und überlagern sich zu stark. Die trotzdem wie oben ermittelten Werte (s.Tab.2) sind stark wellenlängenabhängig, was ebenfalls gegen eine Verschiebung des gesamten Spektrums spricht.

Die stark ausgeprägten Strukturen an den <u>freien</u> Exzitonen $A\Gamma_1$ und $A\Gamma_5^L$ zeigen in der dargestellten Feldrichtung auf der langwelligen Seite eine Verringerung der Absorption ($\Delta K < 0$), auf der kurzwelligen Seite eine Erhöhung. Das entspricht einer Verschiebung der freien Exzitonen zu höherer Energie. An der langwelligen Seite des $A\Gamma_1$ ist die Struktur in ΔI stark verbreitert und wird anschließend wieder positiv: Man könnte das phänomenologisch damit erklären, daß eine der Transmissionsstrukturen, die man in wechselnder Stärke, aber immer nur als

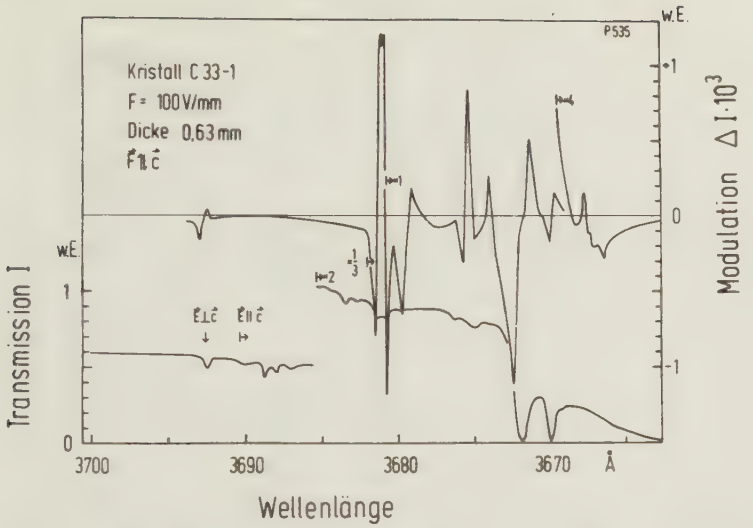


Fig.5.4 Transmission I und Modulation ΔI für $\vec{F} \parallel \vec{c}$ und $\vec{E} \parallel \vec{c}$.

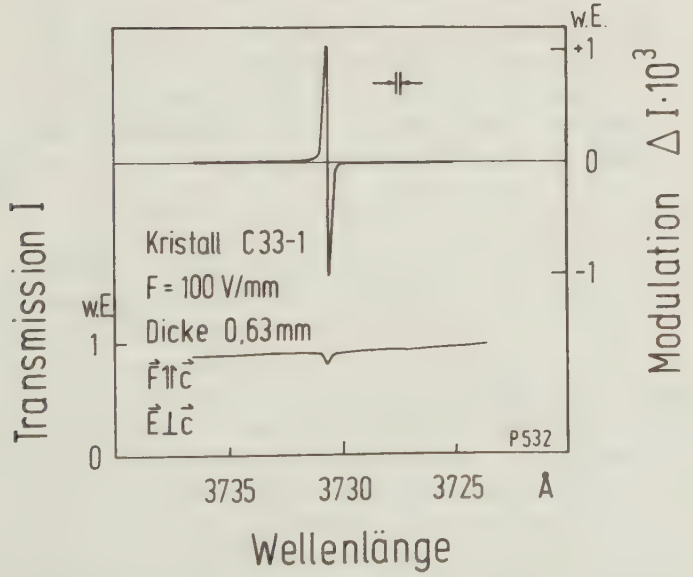


Fig.5.5 Transmission und Modulation ΔI für $\vec{F} \parallel \vec{c}$ und $\vec{E} \perp \vec{c}$.

Tabelle 2

	λ	$\Delta\lambda$
	Å	10^{-3} Å
geb. Exzit.:		
	3731^{+}	5,7
	3682^{+}	11
freie Exzit.:		
$A\Gamma_1$	3672^{+}	1,6
	3672^{-}	0,91
$A\Gamma_5^{L}$	3670^{+}	0,54
	3670^{-}	0,63

Deutet man die in Fig.5.4 und 5.5 dargestellten Modulationen mit $\vec{F} \parallel \vec{c}$ als Effekte von Linienverschiebungen, so ergeben sich die Werte dieser Tabelle aus $\Delta\lambda = \Delta I \, (\partial I/\partial\lambda)^{-1}$. Die Zeichen + und - bedeuten lang- bzw. kurzwelliges Maximum in ΔI. Die Verschiebung führt für alle angegebenen Werte zu größeren Wellenlängen, wenn $\vec{F}$ und $\vec{c}$ gleichgerichtet sind ($1\uparrow$). Bei Feldumkehr führt die Verschiebung der Linien zu kürzeren Wellenlängen.

Schulter, an der langwelligen Flanke des $A\Gamma_1$-Exzitons an vielen Transmissionsspektren findet, entgegengesetzt zu den freien Exzitonen verschoben wird.

Bei der Modulationsmessung an den gebundenen Exzitonen ist die auffallendste Tatsache die, daß die in Transmission zu beobachtenden Strukturen ein sehr unterschiedliches Modulationsverhalten aufweisen: Obwohl alle Strukturen in Transmission etwa gleich stark auftreten, findet man eine starke Modulation nur bei $\lambda = 3682$ Å und $\lambda = 3676$ Å (von denen die erste deutlich stärker ausgeprägt ist) und evtl. bei $\lambda \approx 3674$ Å (sie wurde im Zusammenhang mit dem $A\Gamma_1$-Exziton besprochen.). Eine sehr

schwach ausgeprägte Modulation scheint noch bei $\lambda = 3692{,}4$ Å für $\vec{E} \perp \vec{c}$ vorzuliegen. An den anderen im Transmissionsspektrum vorliegenden Linien haben wir keine Modulation beobachtet.

5.2.3. Modulationsmessungen mit $F \perp c$.

In den Fig.5.6 bis 5.12 sind Meßergebnisse für $F \perp c$ dargestellt. Wir berichten nur über Messungen, bei denen gleichzeitig auch $\vec{F} \perp \vec{k}$ ist,Fig.5.7 zeigt eine Messung mit $E \perp c$, alle anderen Messungen sind $E \parallel c$ durchgeführt worden.

Die Transmissionsstruktur der untersuchten Kristalle ist prinzipiell ähnlich der in früher dargestellten Beispielen, jedoch treten einzelne gebundene Exzitonen stärker in Erscheinung. Insbesondere ist das Doublett bei = 3675 Å sehr deutlich ausgeprägt. Dagegen fehlen für Kristall C35-1 die Linien bei $\lambda = 3681$ Å ($E \parallel c$) und für $\lambda > 3700$ Å ($E \perp c$).

Das auffallendste Ergebnis für die Modulation ΔI ist, daß wir bei allen Messungen, an allen untersuchten Kristallen eine Vorzeichenumkehr gefunden haben, wenn die Feldrichtung umgekehrt wurde ($\pm F$). Das ist in einem Beispiel in Fig.5.6 dargestellt.
Die beiden freien Exzitonen $A\Gamma_1$ und $A\Gamma_5^L$ zeigen ein starkes Modulationssignal, das sich qualitativ wieder als Verschiebung der Exzitonen im Feld interpretieren läßt. Die langwellige Flanke des $A\Gamma_1$-Exzitons wird dabei - wie im Fall $\vec{F} \parallel \vec{c}$ - durch eine zusätzliche, nicht aufgelöste Struktur beeinflußt, die sich hier in die gleiche Richtung wie $A\Gamma_1$ zu verschieben scheint. (vgl. dazu die beiden Spektren an verschiedenen Kristallen, Fig.5.8 und 5.9.)
Die Modulation an den gebundenen Exzitonen ist-wie im Fall $\vec{F} \parallel \vec{c}$ - am stärksten bei den Linien um $\lambda = 3682$ Å, wo bei Kristall C35-1 in Transmission fast keine Struktur zu beobachten ist und um $\lambda = 3676$ Å, wo an einer deutlichen Doppelstruktur des Transmissionsspektrums die größten gemessenen Modulationen auftreten. Die Modulation an anderen Linien der gebundenen Exzitonen ist beobachtbar, aber deutlich schwächer (Fig.5.6).

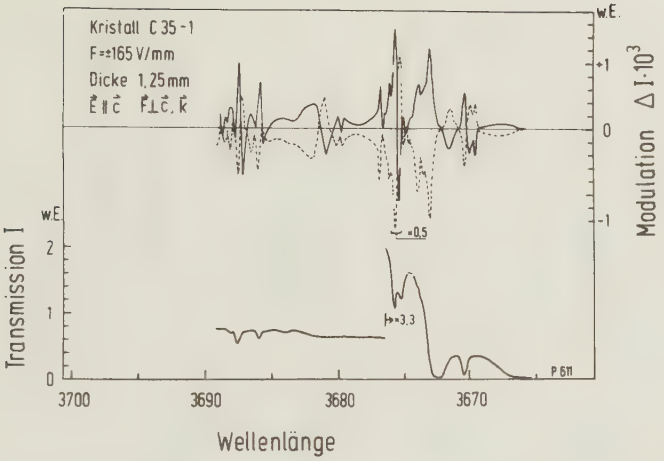


Fig.5.6 Transmission I und Modulation ΔI für $\vec{F} \perp \vec{c}, \vec{k}$ und $E \parallel c$.

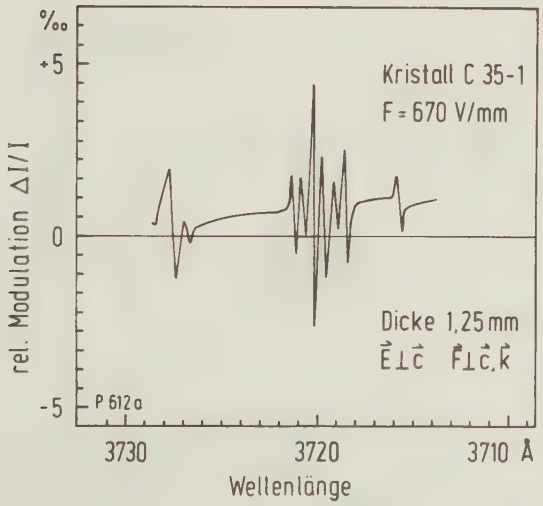


Fig.5.7 Modulation ΔI für $\vec{F} \perp \vec{c}, \vec{k}$ und $E \perp \vec{c}$.

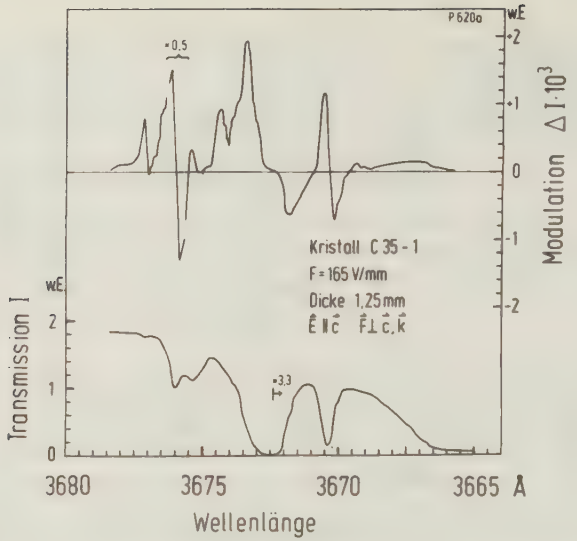


Fig.5.8 Transmission und Modulation an Kristall C35-1.

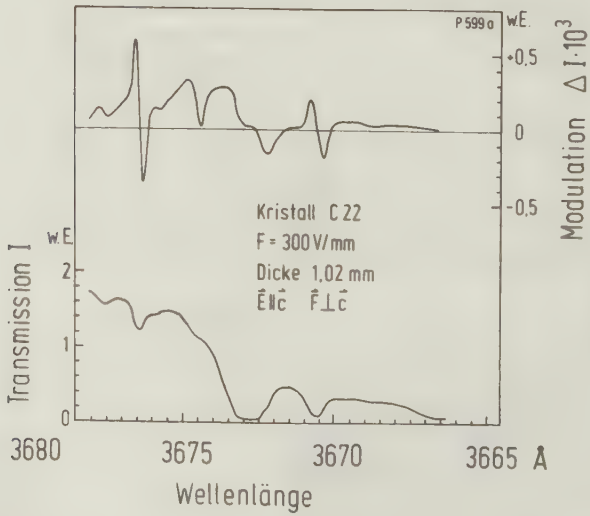


Fig.5.9 Transmission und Modulation an Kristall C22.

Für die Polarisationsrichtung $E \perp c$ (Fig.5.7) finden wir im Modulationssignal ΔI deutliche Strukturen für $\lambda = 3727{,}6$ Å, $\lambda = 3720$ Å und $\lambda = 3716$ Å. Im Transmissionsspektrum ist keine Struktur zu finden, die sich deutlich vom Rauschen abheben würde. Die Linienform des ΔI-Signals zeigt, daß schwache Absorptionslinien vorhanden sein müssen, die durch das angelegte Feld spektral verschoben werden. Bei $\lambda = 3727{,}6$ Å und bei $\lambda = 3720$ Å scheint es sich um Strukturen zu handeln, wie sie in Fig.5.3 im Transmissionsspektrum eines anderen Kristalls gezeigt wurden. In Fig.5.7 entspricht allerdings die Struktur bei $\lambda = 3720$ Å einem Sextett, während die erwähnte Transmissionsstruktur ein Quintett bildet.

Völlig überraschend erscheint eine starke Abhängigkeit des Modulationssignals vom Kristallort. Dazu zeigen wir zwei Bilder: Fig.5.10 und Fig.5.11: Das erste bringt zwei Messungen der Modulation, zwischen denen der Kristall 180° um die c-Achse gedreht wurde (das ist eine Deckoperation für das Kristallgitter) und dann an einer anderen Stelle untersucht wurde. In grober Beschreibung handelt es sich um zwei Spektren I, die sich im Vorzeichen unterscheiden. Auffallend wenig ändert sich die Struktur, die mit der langwelligen Flanke von A_1 verknüpft ist. Die Fig.5.11 zeigt zwei unmittelbar nacheinander ausgeführte Messungen bei = 3676 Å an zwei Kristallorten "A" und "B". Die Kurven sind auf gleiche durchgelassene Intensität normiert. Alle sonstigen Parameter sind gleich. Für dieselben Kristallorte "A" und "B" wird in Abschn.6 über die Modulation der Brechzahl berichtet werden.

Schließlich zeigt Fig.5.12 drei Modulationskurven aus der Umgebung von A_5^L. Die Modulation auf der kurzwelligen Seite dieser Linie trat teilweise als einzelner Peak, teils als Doppelpeak auf und scheint empfindlich vom Einbau abzuhängen. Die Kurve c) zeigt dazu eine Messung mit bewußt starkem Andruck parallel zur Feldrichtung (Größenordnung: 300 p/mm^2): Es tritt ein zusätzliches Maximum der Modulation auf, das deutlich kurzwelliger als A_5^L und etwa an der Stelle der Linie P_{AB} liegt.

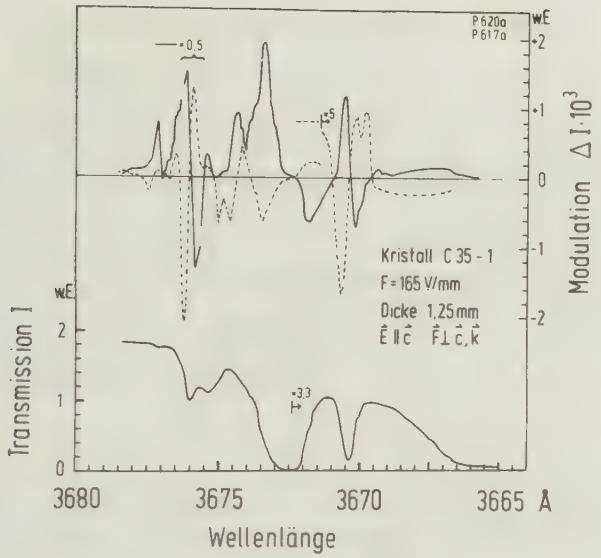


Fig.5.10 Transmission I und Modulation ΔI für zwei verschiedene Kristallorte.

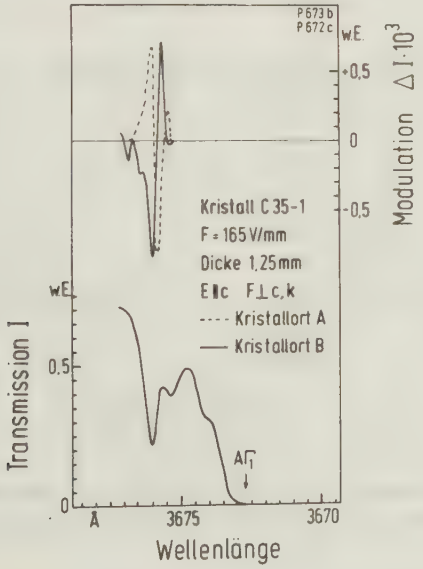


Fig.5.11 Modulation ΔI bei λ = 3676 Å für zwei Kristallorte "A" und "B".

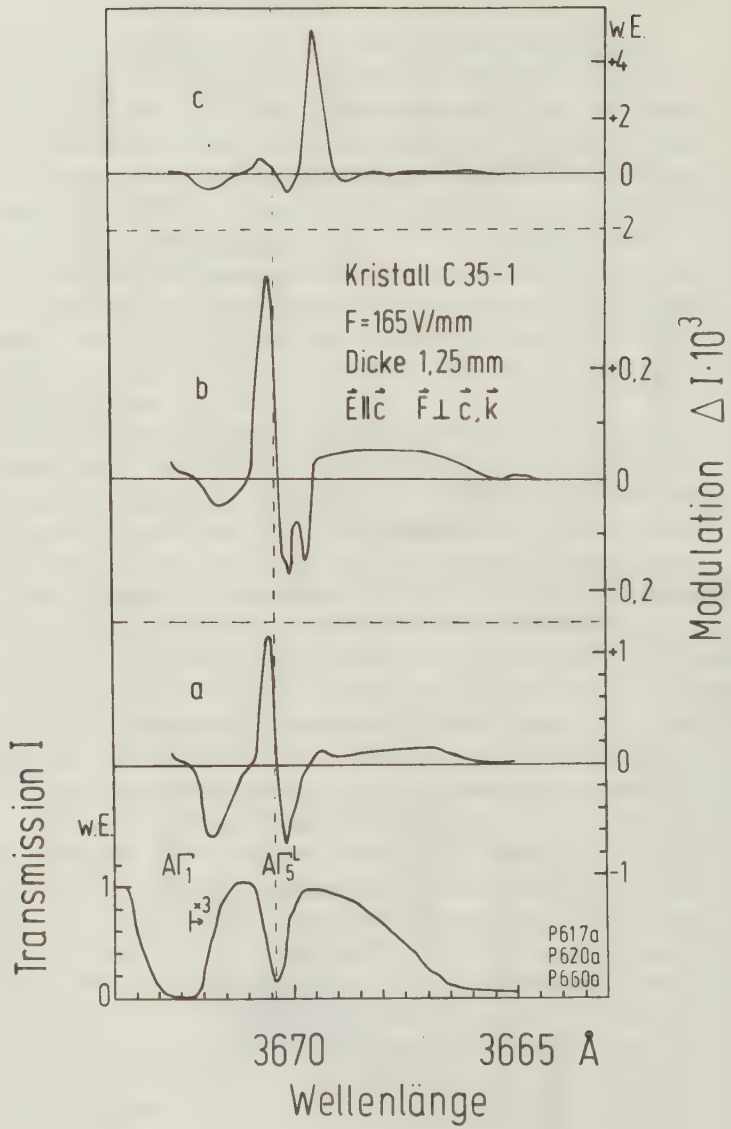


Fig.5.12 Modulation ΔI nahe $A\Gamma_5^L$ und P_{AB}. Im Teilbild c) ist der Andruck auf den Kristall bewußt erhöht.

5.3. Diskussion der Meßergebnisse.

5.3.1. Ergebnisse für $\vec{F} \parallel \vec{c}$.

Für die freien Exzitonen findet man, wie oben erläutert, ein Modulationsspektrum, das sich qualitativ als Verschiebungsspektrum verstehen läßt. Die Größe ihrer Linienverschiebung ist nicht für alle Maxima von ΔI in diesem Bereich gleich, ist aber stets deutlich kleiner als die Verschiebung der gebundenen Exzitonen (vgl. Tab.2). Die beobachteten freien Exzitonen $A\Gamma_1$ und $A\Gamma_5^L$ sind mit dem gleichen Valenzband verknüpft und sollten in gleicher Weise vom Kristallfeld beeinflußt werden. Ihr Energieunterschied ist nach (5)

$$E_{A\Gamma_5^L} - E_{A\Gamma_1} = \Delta_L + \lambda - \sqrt{\Delta_L^2 + \lambda^2},$$

wird also durch Austauschwechselwirkung (Δ_L) und Spin-Bahn-Kopplung (λ) verursacht. Das Ergebnis der Tabelle 2 - unterschiedliche Verschiebung der beiden Linien - bedeutet dann, daß eine Erklärung der Modulation allein als Einfluß des äußeren Feldes auf das Kristallfeld ausscheidet. Um hier zu einer quantitativen Diskussion zu kommen, wäre also eine Theorie nötig, die diese Parameter gleichzeitig berücksichtigt.

Im Bereich der gebundenen Exzitonen zeigen zwei Strukturen bei λ = 3682 Å und λ = 3676 Å starke Modulation. Man ist hier versucht, folgende Details aus den Meßkurven herauszulesen, wobei wir allerdings betonen wollen, daß weder das Auflösevermögen unseres Monochromators noch die Kenntnis des Bindungsmechanismus der Exzitonen an ihr jeweiliges Zentrum ausreichen, diese Aussagen abzusichern: Im Transmissionsspektrum scheinen an diesen Wellenlängen Doppelstrukturen vorzuliegen. Ihr Modulationsspektrum könnte als Auseinanderrücken bzw. Zusammenrücken von zwei Linien einer Doppelstruktur gedeutet werden. Diese Interpretation wäre verträglich mit einer in (5) geäußerten Vermutung: Helbig nimmt an, daß die große Linienvielfalt des Spektrums im Bereich der gebundenen Exzitonen zum Teil daher rührt, daß Exzitonen an Mehrfachzentren gebunden sind und daß deren Konfigurationsunterschiede Ursache verschiedener, relativ dicht

benachbarter Linien des Spektrums sind. Wenn nun ein derartiges Zentrum eine polare Achse hat, die parallel oder antiparallel zur c-Achse liegt, dann ist unter der Wirkung des Kristallfeldes eine Linienaufspaltung im Transmissionsspektrum zu erwarten, die durch ein von außen angelegtes Feld - je nach dessen Richtung - vergrößert oder verkleinert werden kann. Ein solches Zentrum sollte außerdem relativ ausgedehnt sein und damit wäre der große Einfluß des Feldes auf diese Linien - verglichen mit den langwelliger gelegenen Absorptionslinien - in einem solchen Modell verständlich. In diesem Zusammenhang sind noch zwei Punkte bemerkenswert: Erstens liegen die besprochenen Transmissionsstrukturen in einem Wellenlängengebiet, in dem Paarlinien, die mit den C-Exzitonen verknüpft sind, zu erwarten sind. Mit dem C-Band verknüpfte Exzitonen sollten prinzipiell in Absorptionsmessungen (im Gegensatz zu Emissionsmessungen) zu beobachten sein. Zweitens liegen die besprochenen Strukturen in dem gleichen Wellenlängengebiet, in dem Solbrig (32) bei Emissionsmessungen an verspannten Kristallen (mit σ_{yy}) ebenfalls ein anderes Verhalten der Spektrallinien festgestellt hat als bei größeren Wellenlängen. Er fand nämlich hier eine Aufspaltung von Linien in zwei unterschiedlich polarisierte Komponenten, während bei größeren Wellenlängen ($\lambda > 3682$ Å) nur eine Linienverschiebung zu beobachten war.
In der Modulation aller Exzitonen ist der Gitteranteil der Verschiebung zu berücksichtigen, der für $\vec{F} \parallel \vec{c}$ bei allen Linien gleich groß ist (Solbrig (32); Fall σ_{zz}). Mit der in Abschn.5.1 angegebenen Formel folgt eine Verschiebung von $\Delta\lambda = 3{,}8 \cdot 10^{-3}$ Å zu kleineren Wellenlängen für $\vec{F} \nparallel \vec{c}$; sie ist also zu der gemessenen Verschiebung entgegengesetzt gerichtet und hat etwa dieselbe Größenordnung wie der "direkte" Effekt, der für die verschiedenen Linien unterschiedlich groß ist.

Das ist der Punkt, auf den wir in diesem Zusammenhang besonderen Wert legen: Es gibt demnach einen "direkten" Effekt des elektrischen Feldes, der nicht piezoelektrisch bedingt ist, und der - im Gegensatz zu dem indirekten Effekt - für die verschiedenen Exzitonenlinien unterschiedlich groß ist. Dieser "direkte" Effekt unterscheidet zwischen $\vec{F} \nparallel \vec{c}$ und $\vec{F} \perp \vec{c}$; er ist also deutlich ein polarer Effekt.

5.3.2. Ergebnisse für $\vec{F} \perp \vec{c}$.

Das Problem der Diskussion dieses Falles ist die Abhängigkeit der Ergebnisse von Feldrichtung und Kristallort. Die auftretenden Effekte wurden ausführlich untersucht (Drehung des Kristalls in seiner Halterung um 180°, Drehung des Kühltopfes um 180°, Ortsabhängigkeit). Sie stehen nur dann im Einklang mit elementaren Symmetrieforderungen - die Drehung um 180° ist eine Deckoperation des Kristalls -, wenn man eine zweite polare Richtung im Kristall einführt, die nicht mit der c-Achse zusammenfällt und die außerdem ortsabhängig ist.
Der einfachste Fall für eine solche Richtung ist die Störung durch makroskopische elektrische Felder, die beispielsweise piezoelektrisch durch Verspannungen bedingt sein können. Ein solches Feld mit einer Komponente $\vec{F} \perp \vec{c}, \vec{k}$ muß dann auch im dielektrischen Verhalten des Kristalls nachweisbar sein. Durch den Formalismus des Pockelseffektes haben wir die Möglichkeit zu einer quantitativen Analyse. Über Untersuchungen dazu wird im folgenden sechsten Abschnitt berichtet.

6. Einfluß eines elektrischen Feldes auf das dielektrische Verhalten von ZnO.

6.1 Theoretische Aussagen zur Modulation der Brechzahl (Pockelseffekt).

Die phänomenologische Beschreibung der Wirkung eines elektrischen Feldes auf die Brechzahl von nichtzentrosymmetrischen Kristallen ist seit Pockels (37) bekannt und wurde - speziell auch für Zinkoxid - ausführlich in I beschrieben. Die Grundgedanken der Behandlung des Pockelseffektes sind folgende:

Die lineare Verknüpfung eines elektrischen Feldes mit der dielektrischen Verschiebung eines Kristalls liefert der Tensor $\{\varepsilon(\omega)\}$, die Dielektrizitätskonstante (DK). Die theoretische Optik (38,39) zeigt, daß dieser Tensor durch ein "Normalen-Ellipsoid"

$$\frac{x^2}{\varepsilon_x} + \frac{y^2}{\varepsilon_y} + \frac{z^2}{\varepsilon_z} = 1$$

beschrieben werden kann und das meist in der Form

$$a_{11}\, x^2 + a_{22}\, y^2 + a_{33}\, z^2 = 1$$

gebraucht wird. Die Dispersion wird dann durch die Frequenzabhängigkeit der ε_i bzw. a_{ii} beschrieben. Bei Kristallen von trikliner und monokliner Symmetrie gibt es eine "Dispersion der Achsen", das heißt die Hauptachsen des Normalenellipsoides sind in ihrer Lage frequenzabhängig. Bei Kristallen höherer Symmetrie fallen die Hauptachsen des Normalenellipsoids mit ausgezeichneten Richtungen des Kristalls zusammen und sind in ihrer Lage unabhängig von der Frequenz.

Die Wellengleichung für eine elektromagnetische Welle in einem Kristall hat bei gegebenem $\{\varepsilon(\omega)\}$ - Tensor im allgemeinen zwei Lösungen. Man erhält sie für eine gegebene Wellennormale ($\vec{s} \perp \vec{D}$) mit Hilfe des Hauptschnitts durch das Normalenellipsoid, der senkrecht zu $\vec{s}$ steht. Die Schwingungsrichtungen des $\vec{D}$-Vektors

jeder Lösung sind dann parallel zu einer Hauptachse der Schnittellipse und deren Achsenabschnitte geben die Brechzahl

$$n = \frac{k_{Kristall}}{k_{Vakuum}}$$

der beiden im Kristall möglichen Wellen mit der Frequenz ω und der Wellennormalen $\vec{s}$.

Die nichtlinearen optischen Eigenschaften folgen in dieser Theorie durch Reihenentwicklung von $\{\varepsilon(\omega,E)\}$. Die Entwicklung im Eindimensionalen

$$D(E) = \varepsilon\varepsilon_0 E(1 + \varepsilon' E + \varepsilon'' E^2 + \ldots)$$

wird durch Berücksichtigung aller möglichen Komponenten von E auf den Tensor $\{\varepsilon(\omega,E)\}$ übertragen (vgl. I, 39,31). Dabei muß die Lage des Normalenellipsoids jetzt nicht mehr mit den Symmetrieelementen der Punktgruppe des Kristalls, sondern des Systems Kristall + elektrisches Feld verträglich sein. Bei Zinkoxid bedeutet das beispielsweise für ein Feld $\vec{F} = F_x$ den Übergang von Punktgruppe C_{6v} nach C_s (wie in 4.2 gezeigt wurde) Die Änderung $a_{ik} - a^o_{ik}$ der Koeffizienten des Normalenellipsoids ($\sum_{i,k=1}^{3} a_{ik}(E)\ x_i\ x_k = 1$) läßt sich in der üblichen Weise (31) durch Komponenten einer Matrix (r_{ij}) des elektrooptischen Effektes ausdrücken. Bei nicht-zentrosymmetrischen Kristallen können Glieder, die der Größe ε' in der Entwicklung entsprechen, ungleich 0 sein und man erhält je nach Beobachtungsart die bekannten nicht-linearen Effekte: Pockelseffekt, Oberwellenerzeugung, DC-Effekt, Erzeugung von Summen- und Differenzfrequenz. Bei zentrosymmetrischen Kristallen sind diese Glieder alle null und nichtlineare Terme können nur von Gliedern $\varepsilon'' E^2$ herrühren: "Quadratischer elektrooptischer Effekt" oder "Kerreffekt".

Für Zinkoxid erhält man (siehe I) als Normalenellipsoid bei Berücksichtigung des Pockelseffektes durch das statische Feld $\vec{F}$:

$$(a^o_{11} + r_{13}F_z)x^2 + (a^o_{11} + r_{13}F_z)y^2 + (a^o_{33} + r_{33}F_z)z^2 + 2\, r_{51}F_y\, yz + 2\, r_{51}\, F_x\, x\, z = 1 \qquad (6.1\text{-}1)$$

mit

$$a_{11}^{o} = \left(\frac{1}{n_o^{\perp}}\right)^2 \qquad a_{33}^{o} = \left(\frac{1}{n_o^{\parallel}}\right)^2$$

Zwei Spezialfälle dieser Gleichung sind zu diskutieren:

1. $\vec{F} = F_z \vec{e}_z$; $\vec{k} = k_y \vec{e}_y$ (Symmetrie: C_{6v})

Man erhält als Schnittellipse

$$(a_{11}^{o} + r_{13}F_z)\, x^2 + (a_{33}^{o} + r_{33}F_z)\, z^2 = 1$$

und somit eine Änderung der Doppelbrechung. Der Brechzahlunterschied wird näherungsweise (mit $n^{\parallel} \approx n^{\perp} \approx n$)

$$\Delta n = \Delta n(F) = n^{\parallel} - n^{\perp} = \Delta n(0) + \frac{1}{2} F_z\, n^2 (r_{13} - r_{33}) \qquad (6.1\text{-}2)$$

2. $\vec{F} = F_x \vec{e}_x$; $\vec{k} = k_y \vec{e}_y$ (Symmetrie: C_s)

Man erhält als Schnittellipse

$$a_{11}^{o}\, x^2 + a_{33}^{o}\, z^2 + 2\, r_{51}\, F_x\, x\, z = 1$$

Das ist eine gedrehte Ellipse mit den neuen Hauptachsen x',z' nach Fig.6.1.

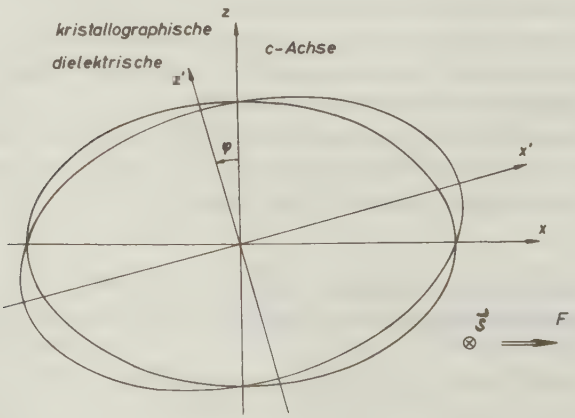


Fig.6.1 Drehung der Schnittellipse für $\vec{F} = F_x \vec{e}_x$.

Die Drehung ist eine charakteristische Folge der Symmetrieerniedrigung: Durch das Feld $\vec{F}_x$ senkrecht zur c-Achse ist die Symmetrie des Systems "Kristall plus Feld", das mit dem geänderten Normalenellipsoid beschrieben wird, gegenüber der Kristallsymmetrie erniedrigt;das System hat nur noch monokline Symmetrie (Punktgruppe C_s, vgl. Abschnitt 4.2). Deswegen kann hier eine dielektrische Achse um einen beliebigen frequenzabhängigen Winkel gegen eine kristallographische Achse gedreht sein.

Quantitativ folgt für die gedrehte Ellipse nach Anwendung der Transformation

$$\begin{bmatrix} x \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi \\ \sin\varphi & \cos\varphi \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x' \\ z' \end{bmatrix}$$

und der Bedingungsgleichung

$$a_{11}x'^2 + a_{33}z'^2 = 1$$

$$\varphi = \frac{1}{2} \arctan \frac{n^3 r_{51} F_x}{\Delta n(o)} \qquad (6.1\text{-}3)$$

Der Drehwinkel ist somit von F_x und $\Delta n(o)$ abhängig und wechselt mit diesen sein Vorzeichen. Charakteristisch ist der Wechsel des Vorzeichens für $\lambda = \lambda_i$, wo $\Delta n(O) = O$ ist. Die Achsenabschnitte auf der x- und z-Achse bleiben bei Drehung der Ellipse erhalten. Für das dielektrische Verhalten sind jedoch die Achsenabschnitte auf der x'- und z'-Achse maßgebend. Dadurch wird die Brechzahldifferenz feldabhängig: $\Delta n = \Delta n(F)$.
$\Delta n(F)$ wird durch die Koeffizienten a_{11} und a_{33} bestimmt. Für sie folgt aus der Transformation:

$$a_{11} = a_{11}^o \cos^2\varphi + a_{33}^o \sin^2\varphi + 2\, r_{51} F_x \sin\varphi \cos\varphi$$

$$a_{33} = a_{11}^o \sin^2\varphi + a_{33}^o \cos^2\varphi - 2\, r_{51} F_x \sin\varphi \cos\varphi$$

Für die Brechzahldifferenz folgt nach Umformung:

$$\Delta n(F) = \Delta n(O) \cos(2\varphi) + n^3 r F_x \sin(2\varphi) \qquad (6.1\text{-}4)$$

Für kleine Winkel folgt daraus (mit $\sin 2\varphi \approx 2\varphi$; $\tan 2\varphi \approx 2\varphi$; $\cos 2\varphi = 1 - 2\varphi^2$)

$$\Delta n(F) = \Delta n(o)\left[1 + \frac{1}{2}\cdot\frac{n^6 r_{51}^2 F_x^2}{(\Delta n(o))^2}\right] = \Delta n(o)\ (1 + 2\varphi^2)$$

Unter der Voraussetzung kleiner Winkel ist also die Änderung von Δn im elektrischen Feld eine quadratische Funktion in φ. Der Unterschied zwischen $\Delta n(F)$ und $\Delta n(o)$ ist also vernachlässigbar, wenn φ klein bleibt. Die Änderung des Brechzahlunterschieds spielt daher nur in unmittelbarer Nähe der isotropen Wellenlänge eine Rolle.

6.2. Experimentelle Ergebnisse

6.2.1. Doppelbrechung; isotrope Wellenlänge.

Die Doppelbrechung von ZnO ist lange bekannt (40) und die Brechzahldifferenz und die isotrope Wellenlänge wurden schon mehrmals vermessen. (Andreß (41), Park u. Schneider (35),I). Für die Auswertung unserer Messungen mußte $\Delta n\ (\lambda)$ genauer bekannt sein als aus der Literatur zu entnehmen war. Daher wurde die Brechzahldifferenz noch einmal im Bereich der isotropen Wellenlänge gemessen. Man erhält $\Delta n(\lambda)$ aus den Minima der interferenzartigen Struktur (s. Abschn.6.2.2), für die

$$\Delta n = n^{\parallel} - n^{\perp} = \frac{\lambda}{d} N \qquad N = o, \pm 1, \pm 2 \ldots$$

gilt. N gibt dabei die Gangunterschiede der senkrecht und parallel polarisierten Teilwellen nach Durchgang durch den Kristall an. Im kurzwelligen Bereich wurde bis zu einem Gangunterschied von $290\,\lambda$ gemessen. Das Ergebnis zeigt die Abbildung 6.2.
Die isotrope Wellenlänge ist bei hohen Temperaturen stark temperaturabhängig (vgl.I) und verschiebt sich bei tiefen Temperaturen langsamer zu kurzen Wellen als die Absorptionskante, so daß Δn bis zu großen Werten zu messen ist. Für $\lambda > \lambda_i$ wächst die Brechzahldifferenz mit steigender Temperatur (41). Die Abhängigkeit von $\Delta n(\lambda, T)$ ist bisher nicht quantitativ diskutiert worden. Prinzipiell besagt der Verlauf $n^{\parallel} - n^{\perp} > 0$ für $\lambda > \lambda_i$, daß der Beitrag des "parallelen Oszillators" der Elek-

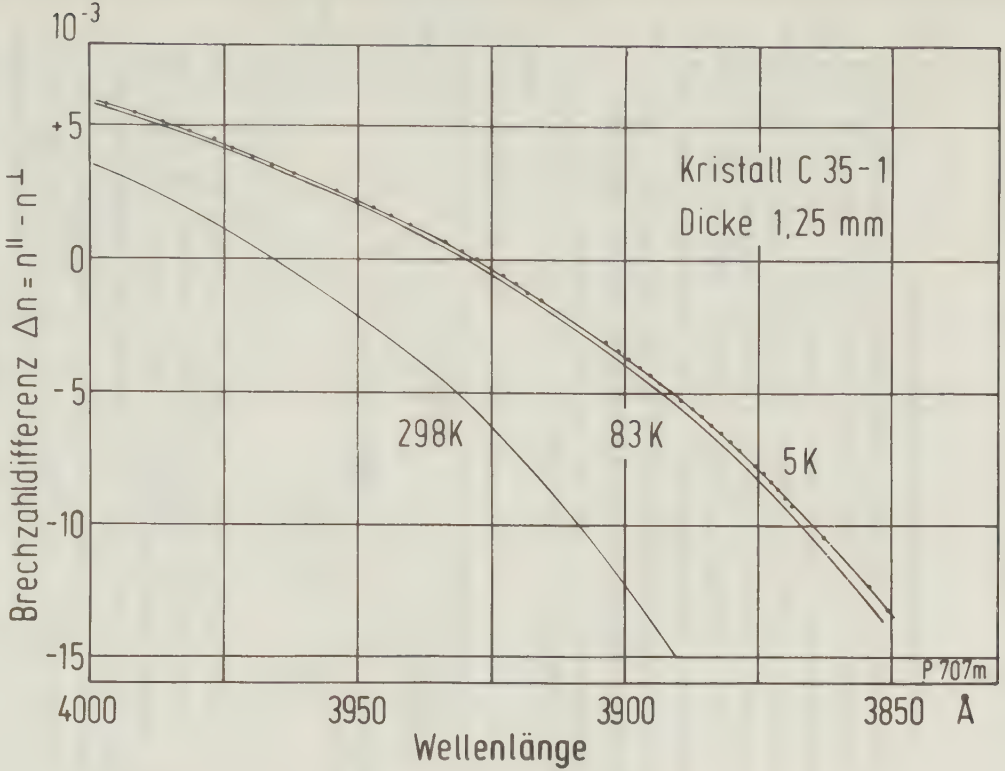


Fig.6.2 Brechzahlunterschied nahe der isotropen Wellenlänge λ_i.

tronenübergänge zur statischen DK größer ist als der des "senkrechten Oszillators". Daß die Brechzahldifferenz mit wachsender Temperatur steigt, bedeutet, daß die Oszillatorstärke parallel c stärker wächst als die senkrecht c.

6.2.2. Lichtmodulation durch Pockelseffekt.

In beiden beschriebenen Geometrien (Abschn.6.1) läßt sich der Einfluß des Pockelseffektes auf das dielektrische Verhalten zur Lichtmodulation ausnützen. Zu einer Intensitätsmodulation kommt man (wie in I ausführlich beschrieben) durch Verwendung einer Anordnung von Polarisator, Kristall, Analysator: strahlt man nämlich mit linear polarisiertem Licht in den Kristall ($c \perp k$) ein, so erhält man durch die Doppelbrechung nach dem Kristall elliptisch polarisiertes Licht, das nur zum Teil - entsprechend seinem Elliptizitätsgrad - von dem Analysator durchgelassen wird. Bei gekreuzten Polarisatoren ergibt sich für die durchgelassene Intensität (vgl. I u. Fig.6.3)

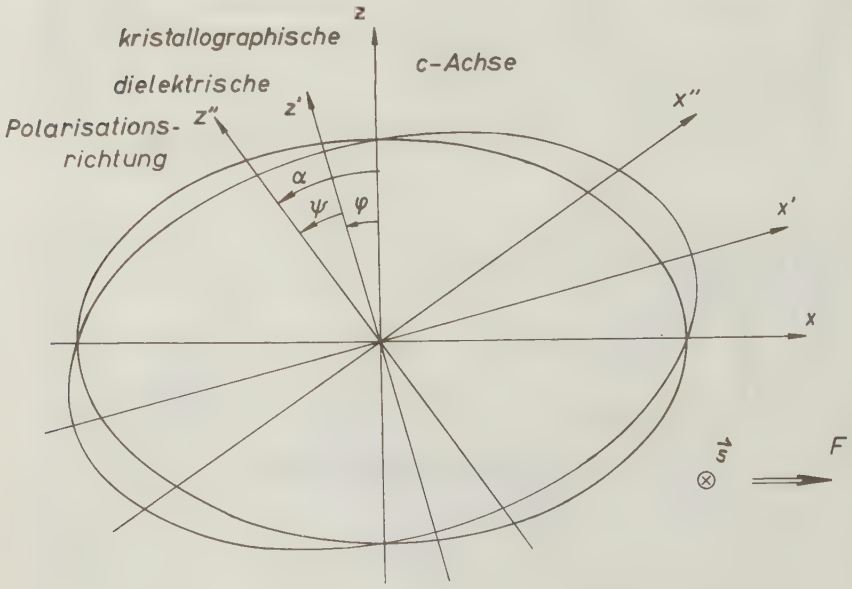


Fig.6.3 Gedrehte Schnittellipse im elektrischen Feld. Definitionen der Richtungen und Winkel.

$$I = I_o \sin^2 2(\alpha - \varphi) \cdot \sin^2 \frac{\Delta n \cdot d}{\lambda} \cdot \pi \qquad (6.2\text{-}1)$$

wobei $I_o = I^{\parallel z} \cos^2 \alpha + I^{\perp z} \sin^2 \alpha$ die einfallende Intensität sei und "Intensität", wie bisher, Strahlungsleistung bedeute.

Bei $\varphi = 0$ und $I_o = \text{const.}$ erhält man für $I(\lambda)$ eine $\sin^2$-ähnliche Abhängigkeit, eine "interferenzartige Struktur". Ein Feld $\vec{F} = \vec{e}_z F_z$ beeinflußt über die Änderung von Δn die "Periode" der interferenzartigen Struktur, ein Feld $\vec{F} = \vec{e}_x F_x$ bewirkt die Drehung der dielektrischen Achse um den Winkel φ und ändert damit den Elliptizitätsgrad des Lichtes und die Amplitude der interferenzartigen Struktur; gleichzeitig erfolgt bei großen Winkeln φ eine geringe Änderung von Δn. Bei frequenzunabhängigen Pockelskonstanten ist der Einfluß von F_z wellenlängenunabhängig, der von F_x ist an der isotropen Wellenlänge am stärksten ausgeprägt, da der Drehwinkel φ durch $1/\Delta n$ bestimmt wird.

Die Messung der beschriebenen Lichtmodulation erfolgt in einem Differenzverfahren. Das elektrische Feld wird als Rechteckfeld der Frequenz f angelegt und die Modulation der durchgelassenen Intensität mit Hilfe eines Lock-in bei der gleichen Frequenz gemessen. Dabei wird als Modulation $\Delta I(\lambda, F, \alpha)$ wieder die Größe

$$\Delta I = I(0) - I(F) \qquad (6.2\text{-}2)$$

angegeben.

a) Messungen mit $\vec{F} \parallel \vec{c}$; $\vec{k} \perp \vec{F}, c$

In dieser Geometrie wird die interferenzartige Struktur nur durch die Änderung von Δn im elektrischen Feld beeinflußt. Man kann in der Nähe der isotropen Wellenlänge das Modulationsspektrum als Differenz zweier etwas gegeneinander verschobener interferenzartiger Strukturen (vgl. Abb.24, 25 in I) deuten. Dabei gilt für die Maxima der Modulation

$$(\Delta I(F_z))_{max} = I_o \sin^2 2\alpha \cdot \frac{(r_{13} - r_{33}) \cdot n^2 \cdot F_z \cdot d \cdot \pi}{2\lambda} \qquad (6.2.\text{-}3)$$

Die Auswertung ergibt die Werte der Tabelle 3 für die Pockelskonstanten. Die Werte bei Heliumtemperatur sind

dabei deutlich kleiner als die bei Raumtemperatur.

	300 K	4 K
r_{51}	$-3{,}1\cdot10^{-12}$	$-3{,}5\cdot10^{-13}$
$r_{13}-r_{33}$	$-1{,}4\cdot10^{-11}$	$-7{,}2\cdot10^{-12}$

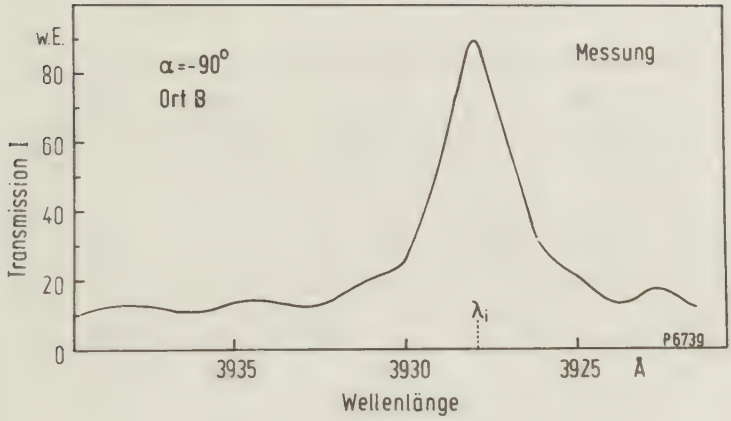
Tabelle 3
Pockelskonstante für ZnO in m/V ("Free crystal"). Die Konstante r_{51} ist bei Heliumtemperatur durch Anpassung bestimmt worden, vgl.Abschn.6.3.2.

b) Messungen mit $\vec{F}\perp\vec{c}$; $\vec{k}\perp\vec{F},\vec{c}$

In dieser Geometrie wird die maßgebende Schnittellipse nahe λ_i durch ein elektrisches Feld gedreht. Die interferenzartige Struktur und deren Modulation werden jetzt durch $\Delta n(F)$ und $\varphi(F)$ gemäß den Gleichungen 6.2-1 und 6.2-2 bestimmt. Mit diesen Gleichungen können I und ΔI errechnet werden. Mit den Ergebnissen dieser Rechnungen vergleichen wir im Folgenden unsere Messungen und werden dabei eine Reihe von Punkten finden, die nicht übereinstimmen. Im Abschnitt 6.3 benützen wir wieder die oben aufgestellte Hypothese eines "inneren Feldes" und werden zeigen, daß die Rechnungen mit diesem komplizierteren Modell die Messungen befriedigend wiedergeben.

b1) Für $\alpha = 90^o$ sollte nach den angeführten Gleichungen die durchgelassene Intensität gleich Null sein. Die Messung (Fig.6.4) zeigt ein deutliches Maximum bei λ_i. Die Modulation dieser Struktur zeigt Fig.6.5 für ein Feld von 140 V/mm in positiver und negativer x-Richtung. Man findet also eine richtungsabhängige Modulation. Die Rechnung liefert keine Modulation.

b2) Für $\alpha = -85^o$ sind durchgelassene Intensität und deren Modulation in Fig.6.6 u. 6.7 jeweils mit den zugehörigen Rechnungen dargestellt. Theorie und Experiment stimmen nur



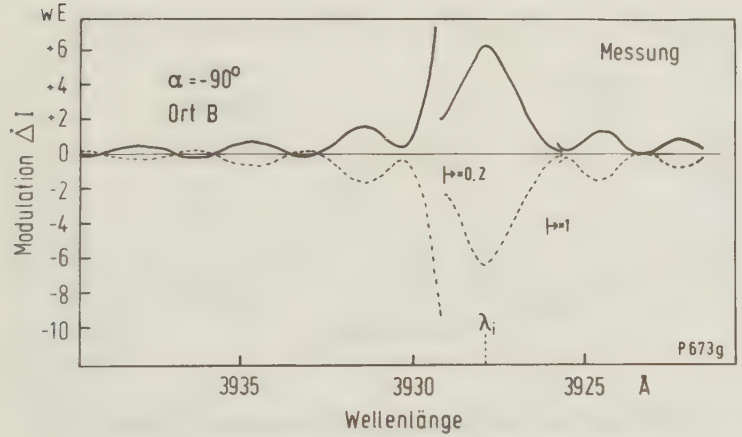


Fig.6.4 und Fig.6.5 Interferenzartige Struktur. Transmission und Modulation für $\alpha = -90^{\circ}$ (Messungen).

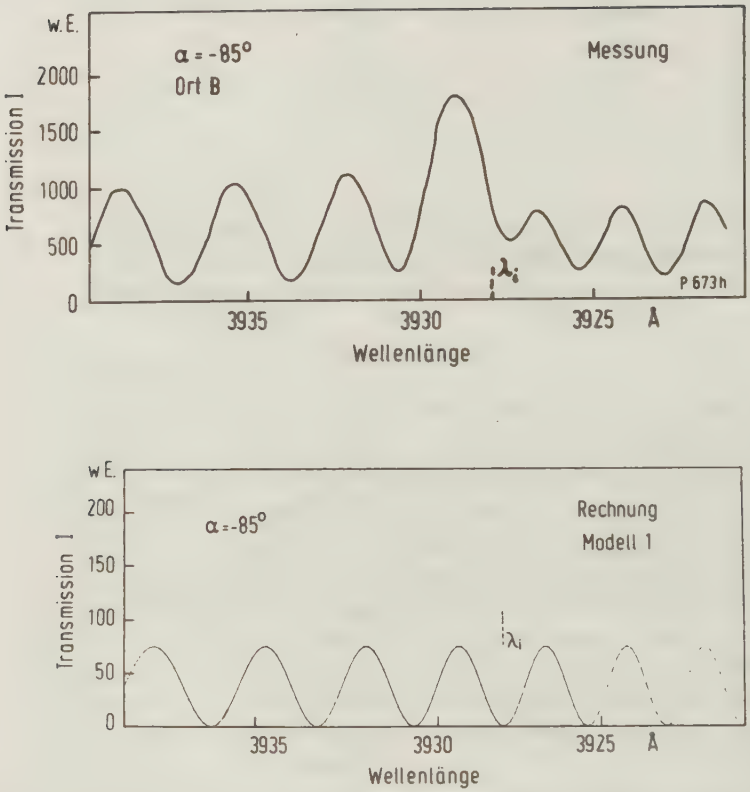


Fig.6.6 Interferenzartige Struktur. Transmission für $\alpha = -85^{\circ}$ (Vergleich von Messung und Rechnung)

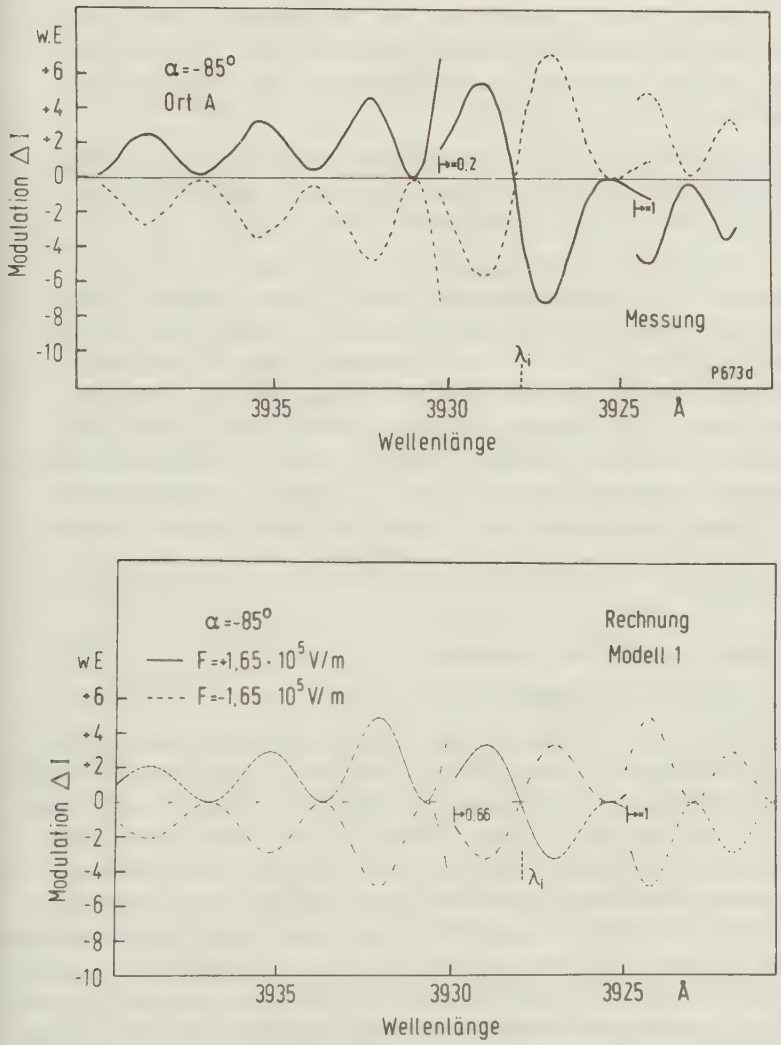


Fig.6.7 Interferenzartige Struktur. Modulation für $\alpha = -85^{\circ}$ (Vergleich von Messung und Rechnung)

teilweise überein. Abweichend von der Rechnung sind insbesondere die Amplitude der interferenzartigen Struktur bei λ_i und die verschieden große Amplitude der Modulationskurven vor und nach λ_i.

b3) Für $\alpha = -50^o$ sind die entsprechenden Kurven in Fig.6.8 und 6.9 dargestellt. Für I stimmen Experiment und Modell gut, für ΔI nur teilweise (Nullinie) überein.

b4) Wie bei den Elektroabsorptionskurven wurden die gleichen Messungen an einem anderen Kristallort durchgeführt. Dabei sind hier dieselben Kristallorte A und B untersucht worden wie in Figur 5.11. Von den Meßergebnissen zeigen wir in Fig.6.10 die Transmission für beide Orte bei $\alpha = -85^o$, die jeweils im entgegengesetzten Sinn von der gerechneten Kurve (Fig.6.6.b) abweicht. Ähnlich verhält es sich mit den anderen Messungen: Wo oben in b1) bis b3) eine Abweichung vom Modell besonders betont wurde, da findet man an diesem zweiten Kristallort dieselbe Abweichung mit umgekehrten Vorzeichen.

6.3 Interpretation der Messungen.

6.3.1 Einfluß des "inneren Feldes".

Die Messungen der Elektromodulation an den Exzitonen und durch Pockelseffekt sind in ihrer Abhängigkeit vom Vorzeichen des angelegten elektrischen Feldes dann verständlich, wenn man außer der kristallographischen Achse eine zweite polare Achse, z.B. durch ein lokales elektrisches Feld einführt. Das haben wir in Abschn.5.3. als Hypothese aufgestellt und wollen es im Fall des Pockelseffekt durch eine Modellrechnung belegen. Dabei spielt die Komponente des inneren Feldes die entscheidende Rolle, die senkrecht $\vec{c}$ und senkrecht $\vec{k}$ steht. Sie bewirkt nahe der isotropen Wellenlänge eine bei einer statischen Messung bereits merkbare Drehung des Normalenellipsoids und bei einer Modulationsmessung in Überlagerung mit dem von außen angelegten Feld eine Vorzeichenumkehr wie sie in Zusammenhang mit Fig.6.5 diskutiert wurde
Eine Komponente des inneren Feldes parallel zur c-Achse bewirkt dagegen nur eine - örtlich verschiedene - geringe Änderung der

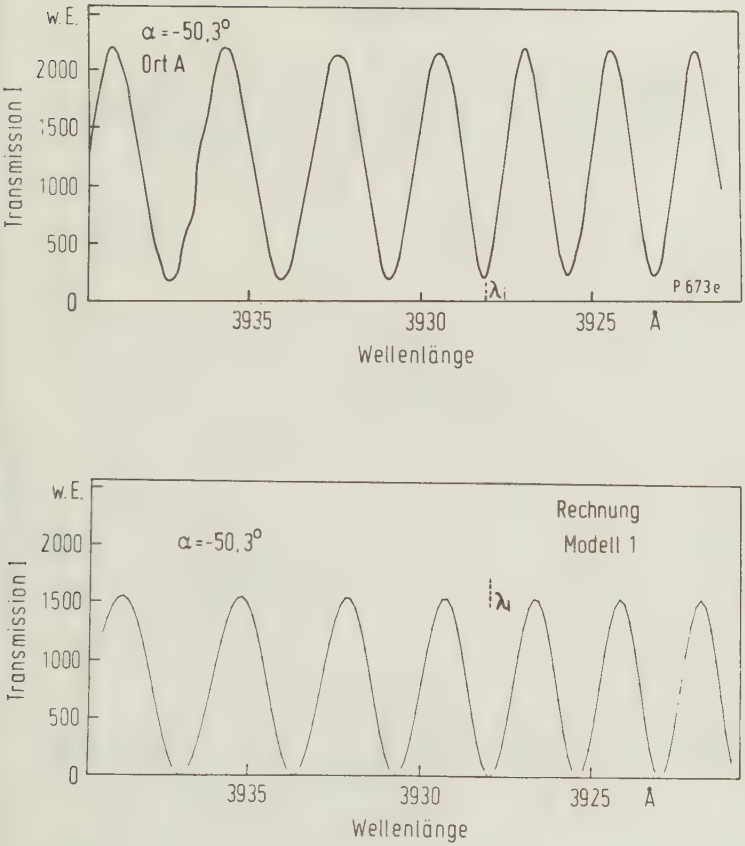


Fig.6.8 Interferenzartige Struktur.
Transmission für $\alpha = -50,3^{\circ}$
(Vergleich von Messung und Rechnung).

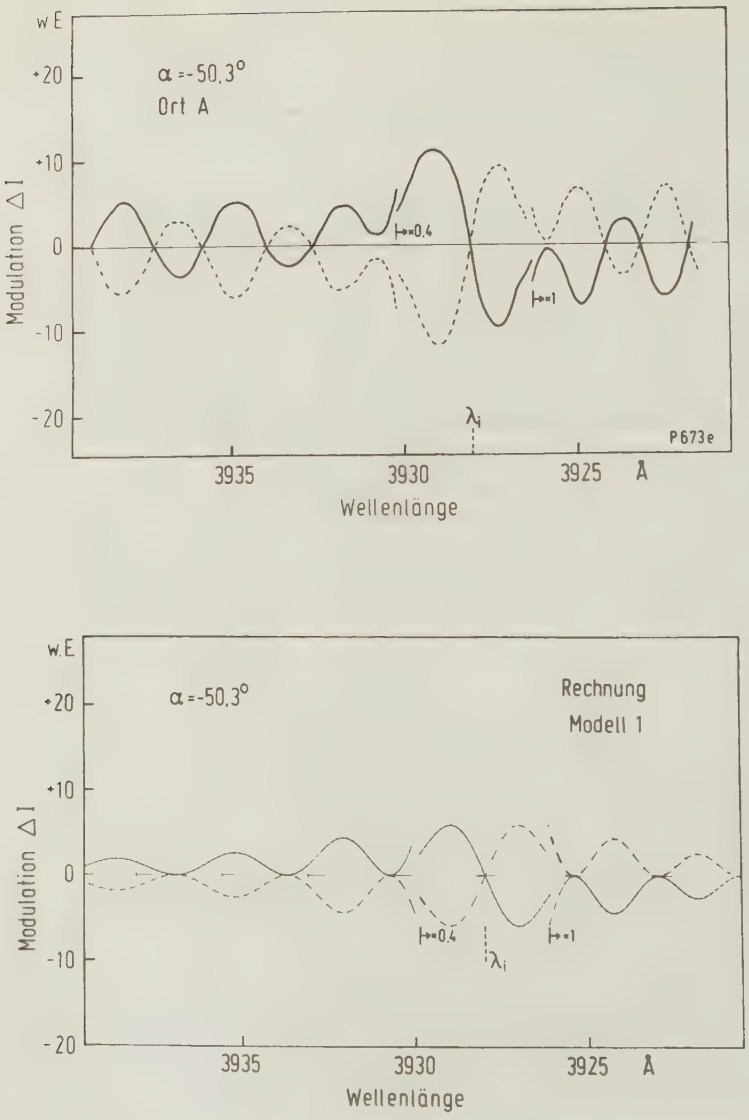


Fig.6.9 Interferenzartige Struktur.Modulation für $\alpha = -50,3^{\circ}$. (Vergleich von Messung und Rechnung)

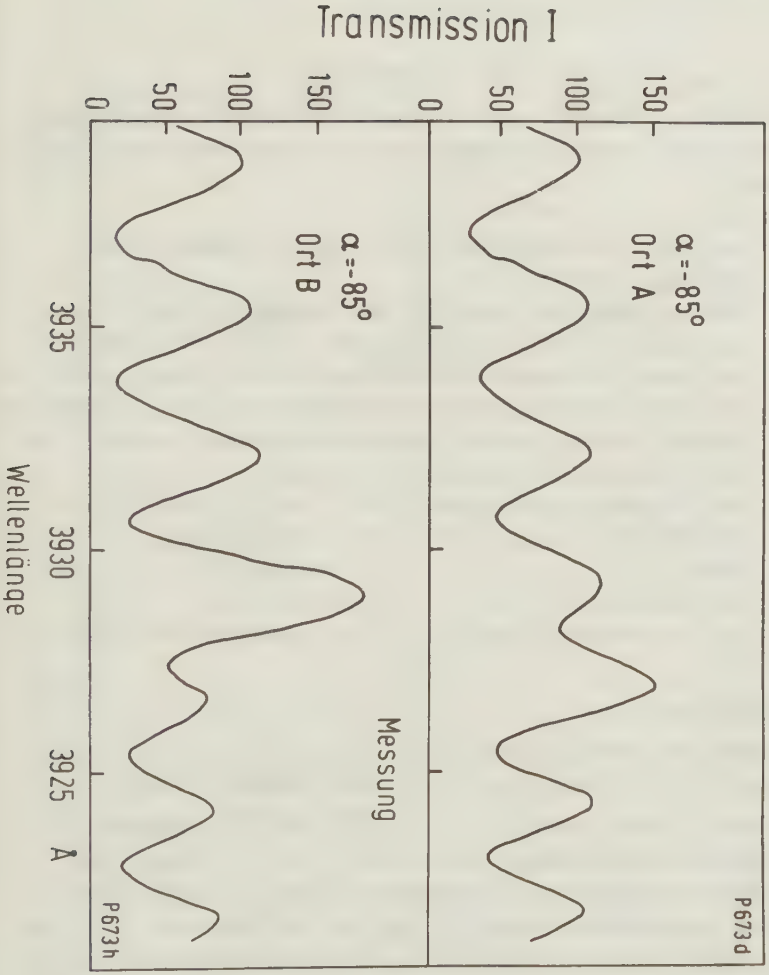


Fig.6.10 Interferenzartige Struktur. Transmission an Kristallorten "A" und "B" bei $\alpha = -85^{\circ}$

Brechzahldifferenz und damit eine leichte Verschiebung der interferenzartigen Struktur.
Eine Feldkomponente senkrecht $\vec{c}$ und parallel $\vec{k}$ hat auf das dielektrische Verhalten keinen Einfluß.

6.3.2. Modellrechnungen mit innerem Feld.

Die Rechnungen, die wir nach diesem 2. Modell ausgeführt haben, berücksichtigen folgende Einflüsse auf die interferenzartige Struktur:

- Das innere Feld $\vec{F}_i = F_i \cdot \vec{e}_x$.
- Das von außen angelegte Feld F in der kapazitiven Anordnung (Abschn.3.3.).
- Den Pockelseffekt durch die Feldkomponenten des inneren (F_i) und des äußeren(F) Feldes senkrecht $\vec{c}$ und $\vec{k}$ (Drehung des Normalellipsoids und Änderung von Δn im Feld nahe λ_i).
- Den Pockelseffekt durch eine Feldkomponente F_z des äußeren Feldes. Sie wird durch Fehlorientierung des Kristalls um den Winkel β verursacht ($F_z = F \cdot \sin\beta$).
- Die Teilpolarisation des Lichtes (vgl. I_o in Gl.6.2-1).
- Den Winkel α zwischen $\vec{c}$ und Polarisationsebene des Lichtes.
- Die Brechzahl $n = n(\lambda_i) = 2.275$ nach (35)
- Die Brechzahldifferenz $\Delta n(\lambda)$ in quadratischer Näherung um λ_i.

a) Ergebnisse

Die Ergebnisse sind für einige Beispiele in Fig.6.11 bis 6.13 zusammen mit den experimentellen Kurven dargestellt.

Als erstes und wichtigstes zeigt die Fig.6.11 die Modulation der durchgelassenen Intensität bei $\alpha = \pm 90^o$ im Experiment (oben) und in der Rechnung nach dem 2. Modell. Die gestrichelten bzw. ausgezogenen Kurven gelten für ein positives bzw. negatives äußeres Feld F senkrecht zur c-Achse gemäß der Definition in Fig.6.1. Die Änderung des Vorzeichens der Modulation durch Umkehr der Feldrichtung von F ist, wie oben dargelegt, durch eine zweite ausgezeichnete Richtung des Kristalls bedingt, die durch ein "inneres Feld" F_i dargestellt wird. Entsprechend sind

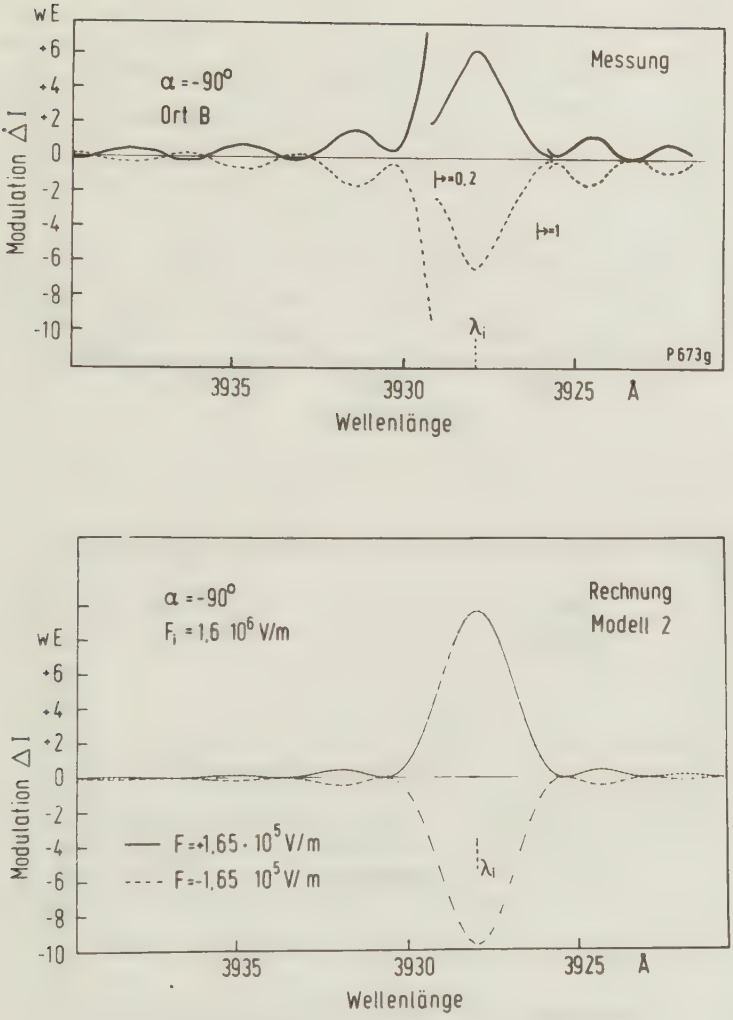


Fig.6.11 Interferenzartige Struktur. Modulation ΔI für $\alpha = -90^{\circ}$ in Messung und Rechnung nach Modell 2.

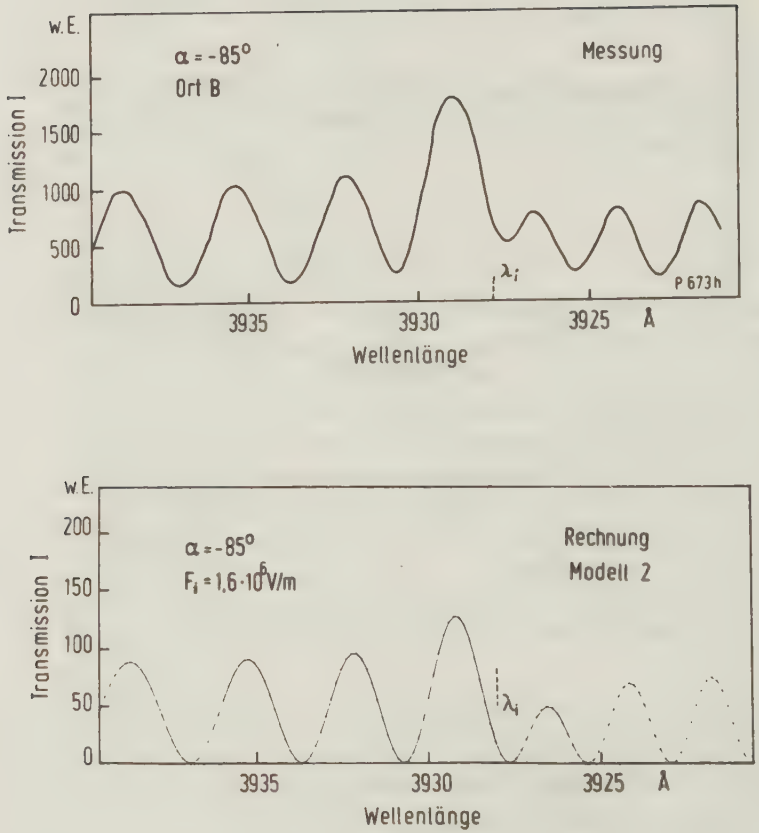


Fig.6.12 Interferenzartige Struktur. Transmission I für $\alpha = -85^{\circ}$ in Messung und Rechnung nach Modell 2.

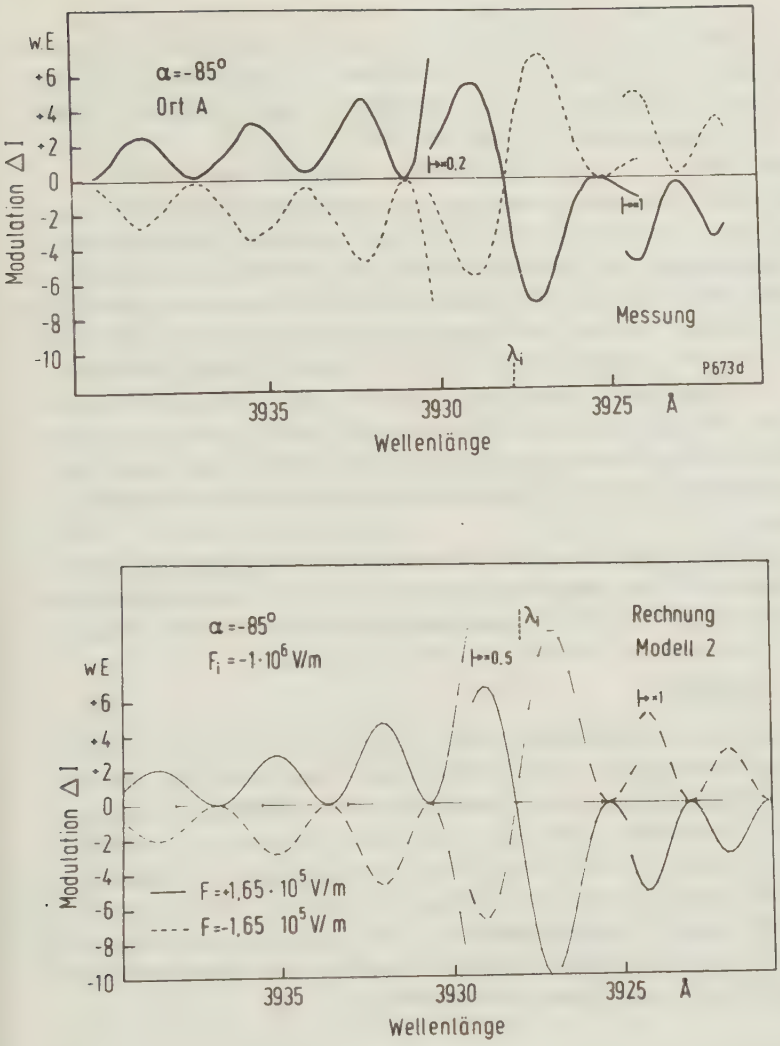


Fig.6.13 Interferenzartige Struktur. Modulation ΔI $\alpha = -85^{\circ}$ in Messung und Rechnung nach Modell 2.

die beiden Kurven der Rechnung vertauscht, wenn man das Vorzeichen von F_i vertauscht, und die beiden Kurven der Messung sind vertauscht, wenn man an einem anderen Kristallort mißt, an dem F_i die entgegengesetzte Richtung hat. Setzt man $F_i = 0$ wie im ersten Modell, so hat man keine in F lineare Modulation.
Ein zweites wichtiges Ergebnis der Modellrechnung mit innerem Feld zeigt die Fig.6.12: Es wird die Transmission für $\alpha = -85^o$ in Experiment und Rechnung gezeigt. Die Wirkung des inneren Feldes besteht unter den angegebenen Bedingungen in einer Vergrößerung der Maxima der interferenzartigen Struktur für $\lambda > \lambda_i$ und in einer Verkleinerung dieser Maxima für $\lambda < \lambda_i$. Wieder hat eine Umkehrung von F_i die Umkehrung des eben geschilderten Effekts zur Folge. (gestrichelte Kurve in Fig.6.14). Die Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Maxima wird in Abschn.7 in einem photographischen Verfahren zur Spannungsanalyse ausgenutzt.
Schließlich zeigt Fig.6.13 die Modulation ΔI wieder für den Winkel $\alpha = -85^o$ in dem Vergleich zwischen Messung und Rechnung. Das innere Feld F_i wirkt sich auch in der Modulation dadurch aus, daß die Höhe der Maxima geändert wird.

b) Parameter

Zu Beginn der angeführten Rechnungen waren das innere Feld F_i an den beiden Orten A und B, die Pockelskonstante r_{51} und der Fehlorientierungswinkel β unbekannt. Sie wurden durch Anpassung der gerechneten Kurven an die Meßergebnisse bestimmt.*)
Dabei standen zur Anpassung dieser 4 Zahlenwerte insgesamt 18 gemessene Kurven der Transmission I und der Modulation ΔI zur Verfügung. Als beste Werte in dem Sinn, daß möglichst viele Details aller Meßkurven möglichst gut von den Rechnungen wiedergegeben werden, haben wir ermittelt:

*) Diese Anpassung ersetzt die Mittelung über eine größere Anzahl einzeln bestimmter Werte für r_{51}, wie sie in I durchgeführt wurde. In I wurden weder eine Störung durch F_i noch eine mögliche Fehlorientierung berücksichtigt.

Pockelskonstante bei 4K : $r_{51} = -3{,}5 \cdot 10^{-13}$ m/V
inn.Feld F_i am Ort A : $F_i(A) = -1{,}0 \cdot 10^6$ V/m
inn.Feld F_i am Ort B : $F_i(B) = +1{,}6 \cdot 10^6$ V/m
Winkel der Fehlorientierung : $\beta = -0{,}5^\circ$

c) Abweichungen zwischen Messung und Rechnung

Trotz der guten Übereinstimmung von Messung und Modellrechnung in vielen Details haben wir noch Abweichungen zu verzeichnen: Das ist dadurch bedingt, daß in der Messung der "Ort A" und der "Ort B" tatsächlich ausgedehnte Gebiete von etwa 0,7 mm x 5 mm Größe sind. Dadurch wird sicher über Gebiete mit verschiedenem inneren Feld gemittelt - eine Behauptung, die wir in Abschn.7 beweisen - und da die Transmission und die Modulation nicht streng proportional dem inneren Feld sind und wir die (evtl. räumliche) Ortsabhängigkeit von F_i nicht kennen, ist das Mittelungsverfahren der Messung im Modell nicht mehr nachvollziehbar. Das läßt sich aber für die augenfälligste Abweichung leicht demonstrieren: Die Fig.6.14 zeigt noch einmal die Rechnung für die interferenzartige Struktur bei $\alpha = -85^\circ$ als gestrichelte Kurve und als durchgezogene Kurve die Transmission I,

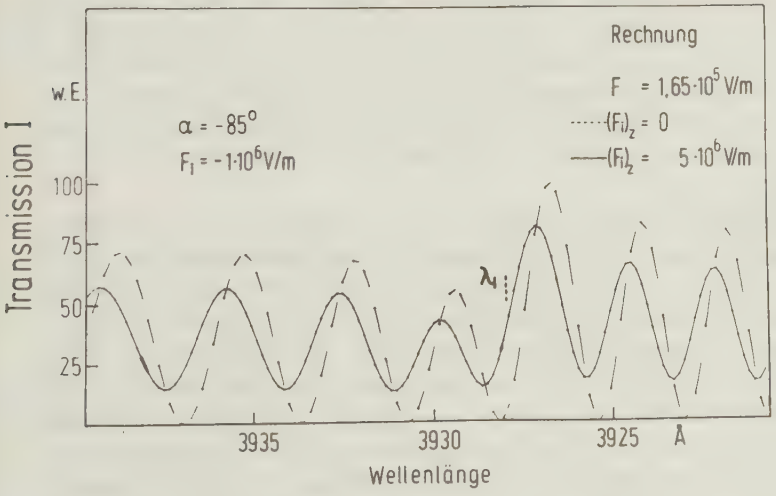


Fig.6.14 Modulation mit und ohne z-Komponente des inneren Feldes. Rechnung nach Modell 2.

die man erwarten müßte, wenn in der Hälfte der durchstrahlten Kristallfläche zusätzlich eine Komponente des inneren Feldes in Richtung der c-Achse von $(F_i)_z = 5 \cdot 10^6 \frac{V}{m}$ herrschen würde. Die Transmissionskurve I geht dann in den Minima nicht auf null, sondern auf endliche Werte zurück, wie es bei den Messungen beobachtet wird.
Wir haben die Verfeinerung des 2. Modells nicht weitergetrieben, da sie für uns nicht von Bedeutung ist. Es ging vielmehr bei dieser Untersuchung nur darum, durch ein experimentell und rechnerisch durchführbares Verfahren zu zeigen, daß die zunächst aufgrund von Elektroabsorptionsmessungen postulierte, lokale "zweite polare Achse" in den untersuchten Kristallen tatsächlich nachweisbar ist.

6.3.3. Einfluß von Verspannungen auf das dielektrische Verhalten.

Wir haben in Abschn.5.3 zur qualitativen Erklärung von Elektroabsorptionsmessungen, die in einem von außen angelegten Feld F senkrecht zur kristallographischen c-Achse durchgeführt wurden, eine zweite polare Achse fordern müssen. Wir haben dann in den Abschn.6.2.1 und 6.2.2 gezeigt, daß wir diese zweite Achse auch zur Erklärung des dielektrischen Verhaltens benötigen. Die quantitative Beschreibung ist dabei erfolgreich gewesen, weil wir die "zweite polare Achse" als inneres Feld in x-Richtung gedeutet und mit dem Formalismus des Pockelseffektes behandelt haben.
Die Annahme eines solchen "inneren Feldes" (in der Größenordnung 1 kV/mm) ist aber keinesfalls selbstverständlich. Das Experiment zeigt nur, daß es die beschriebene Achse geben muß. Durch die Beschreibungsmöglichkeit als Pockelseffekt mit $\vec{F}_i = F_i \vec{e}_x$ wird klar, daß diese Achse so liegen muß, daß der gestörte Kristall nur noch monokline Symmetrie aufweist. (Wegen der Dispersion der Achsen; vgl. Abschn.6.1). Diese Forderung erfüllt aber auch eine Schubspannung σ_{xz} bzw. die durch sie erzeugte Deformation, wie wir in Abschn.4.2 gezeigt haben. Setzt man für diesen Fall analog zur Behandlung des Pockelseffektes für die Schnittellipse (vgl.Gl.6.1-3)

$$a_{11}^o x^2 + a_{33}^o z^2 + \pi_{xz} \cdot \sigma_{xz} \cdot x \cdot z = 1$$

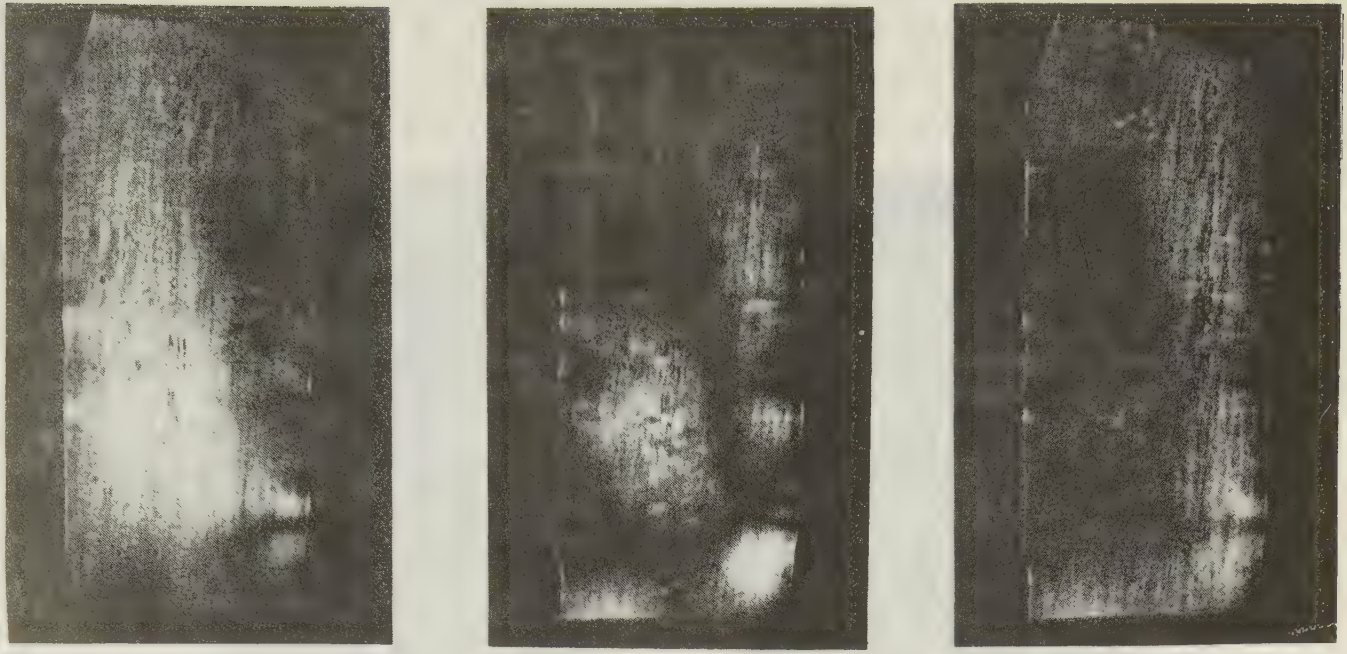
an, so erhält man denselben mathematischen Formalismus wie dort. Tatsächlich kann man genau diese Gleichung formal aus dem allgemeinen elastooptischen Tensor für ZnO ableiten (31).
Dann darf man aber das gemischte Glied der Ellipsengleichung mit $(2\, r_{51}\, F_x + \pi_{xz} \cdot \sigma_{xz}) \cdot x \cdot z$ ansetzen, ohne zu entscheiden, welcher Effekt für die "zweite polare Achse" verantwortlich ist. Tatsächlich werden aber stets beide auftreten: Jede Spannung σ_i hat nach dem Hooke'schen Gesetz eine Verformung ε_j zur Folge ($\sigma_i = \sum_j c_{ji} \cdot \varepsilon_j$) und diese Verformung verursacht eine piezoelektrische Feldstärke ($\varepsilon_j = \sum_k d_{kj}\, F_k$) und umgekehrt (31). In dem hier betrachteten Fall führt die Inspektion der Matrizen der Steifigkeiten c_{ji} und der piezoelektrischen Konstanten d_{kj} zu dem Ergebnis, daß sich gerade die Schubspannung σ_{xz} und die elektrische Feldstärke F_x gegenseitig piezoelektrisch bedingen. Somit kann man nur nach der jeweils vorliegenden Situation zwischen einem "direkten" und einem "indirekten" Effekt auf das Normalenellipsoid unterscheiden.

7. Photographisches Verfahren zur Darstellung innerer Felder.

7.1. Photographien

Die Ergebnisse des letzten Abschnitts legen den Gedanken nahe, die Inhomogenitäten des Kristalls photographisch zu registrieren: Dazu beleuchtet man den Kristall wieder zwischen gekreuzten Polarisatoren mit Licht der Wellenlänge, bei der das erste Maximum der interferenzartigen Struktur vor oder nach der isotropen Wellenlänge auftritt, und photographiert ihn mit dem durchgelassenen Licht. Die Kamera (Minolta XM mit 100 mm UV-Achromat von B.Halle und Zwischenringen) nimmt also in der Apparatur den Platz des Multipliers ein. Bei geeigneter Polarisatorstellung (s.u.) erscheinen dann die Orte mit einem "inneren Feld" im Bild heller oder dunkler als ungestörte Bereiche. Wir haben dazu in Anlehnung an Fig.6.12 bei einer Polarisatorstellung von $\alpha = -85^{\circ}$ den Kristall mit der in den Messungen benützten schmalbandigen Beleuchtung photographiert. Im Unterschied zu den vorher beschriebenen Messungen wurde hier jedoch der Kristall gleichmäßig beleuchtet, bis auf eine durch die verwendete Polarisationsfolie bedingte Feinstruktur. Die Aufnahmen zeigt die Fig.7.1a-c. Die Wellenlänge des Lichtes, mit dem der Kristall beleuchtet wurde, war die des Minimums der Transmission bei λ_i (Teilbild b) bzw. der benachbarten Maxima der interferenzartigen Struktur a) und c).

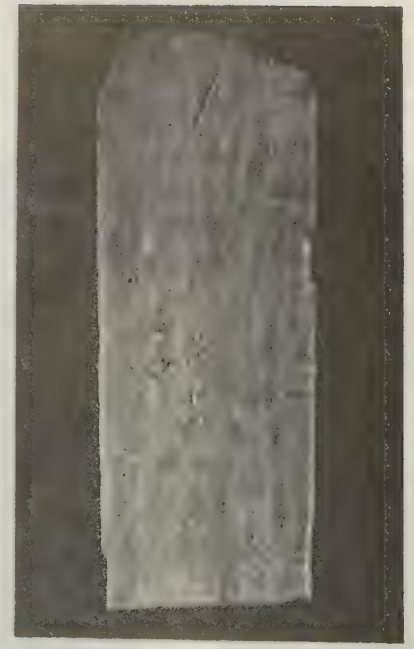
In allen drei Aufnahmen ist eine gebietsweise unterschiedliche Aufhellung festzustellen. Im störungsfreien Kristall müßte - entsprechend Fig.6.6b - der Kristall in den Aufnahmen a) und c) gleichmäßig hell und in Aufnahme b gleichmäßig dunkel erscheinen. Die hell erscheinenen Kristallstellen der Aufnahme 7.1b an der isotropen Wellenlänge sind offenbar Stellen des Kristalls, an denen der Kristall nicht isotrop ist. Die Aufnahmen der Fig.7.1 sind mit dem Unterschied zwischen den Orten A und B der Messungen korrelierbar, die in den Abschnitten 5 u.6 vorgestellt wurden. Der "Ort A" ist ein Streifen des Kristalls entlang dem rechten Rand der Aufnahmen. Der "Ort B" ist ein dazu paralleler Streifen, der etwa der Mitte des Kristalls entspricht. Diese Aussage deckt sich mit dem Ergebnis der Messung in Fig.6.6a: Für den Ort B ist das erste Maximum für $\lambda > \lambda_i$ wesentlich höher als das erste Maximum auf der kurzwelligen Seite von λ_i. Das



a) $\lambda = \lambda_i + 1{,}6$ Å b) $\lambda \approx \lambda_i$ c) $\lambda = \lambda_i - 1{,}1$ Å

Fig.7.1 Kristall C 35-1 zwischen gekreuzten Polarisatoren photographiert. (T = 83 K) Beleuchtungswellenlängen nahe der isotropen Wellenlänge.

a) $\lambda = \lambda_i - 6{,}5$ Å



b) $\lambda = \lambda_i + 300$ Å

Fig.7.2 Kristall C 35-1 zwischen gekreuzten Polarisatoren photographiert. (T = 85 K) Beleuchtungswellenlängen nahe der isotropen Wellenlänge.

Fig.7.3 wie Fig.7.1a. Der Kristall ist jedoch hier nur mit seinem unteren Ende auf dem Kühlfinger befestigt.

ist auch den Aufnahmen der Fig.7.1 zu entnehmen.
Fig.7.2 zeigt noch zwei Aufnahmen in größerer Entfernung von der isotropen Wellenlänge. Die Beleuchtungswellenlängen entsprechen denen des dritten kurzwelligen und des 39. langwelligen Maximums. Teilbild b) zeigt keine Aufhellungen mehr, während in Teilbild a noch an den Rändern offenbar die Stellen größter Feldstärke und Verspannung als helle und dunkle Stellen sichtbar sind.
Für die Aufnahmen der Fig.7.1 u. 7.2 war der Kristall noch in der in Abschn.3. beschriebenen Weise durch seitlich angedrückte Elektroden gehalten. Der Andruck kann auf eine Kraft in der Größenordnung von 300p geschätzt werden, was einer Druckspannung von $20\ \frac{p}{mm^2}$ entspricht.
Dieser geringe Andruck, der nur dazu diente, den Kristall zu halten, erzeugte offenbar einen Teil der Effekte, die in den Aufnahmen 7.1 u. 7.2 zu sehen sind. Das beweist die in Fig.7.3 wiedergegebene Kontrollaufnahme, bei der der Kristall nur an einem Ende am Kühltopffinger befestigt war. Die Maske, die das Bild des Kristalls bei den anderen Aufnahmen begrenzte, war entfernt. Bei dieser Abbildung fehlen die kleinflächigen, stark ausgeprägten Strukturen am Rande des Kristalls, die offenbar durch Unebenheiten der Elektrodenflächen - trotz der gefederten Führung einer der Elektroden - zu einer lokal ungleichmäßigen Spannungsverteilung im Kristall führten. Es ist jedoch auch auf dieser Aufnahme ein deutlicher Helligkeitsunterschied zwischen der rechten und der linken Hälfte des Kristalls zu sehen, für den es jetzt keine Erklärung mit Hilfe einer äußeren Einwirkung mehr gibt.

7.2. Empfindlichkeit des Verfahrens.

Der beobachtete starke Einfluß sehr kleiner Verspannungen auf die interferenzartige Struktur und die photographische Darstellung dieser Verspannungen zeigen, daß mit diesem Verfahren offenbar eine Möglichkeit einer Kontrolle von ZnO-Kristallen bezüglich innerer Felder und Verspannungen gefunden wurde. Die Empfindlichkeit des Verfahrens soll abgeschätzt werden. Dazu haben wir zwei Möglichkeiten:

a) Nachweisgrenze

Für die durchgelassene Intensität der Anordnung Polarisator-Kristall-Analysator gilt nach Gleichung 6.2-1 und 6.1-4

$$I = I_o \sin^2 2(\alpha - \varphi) \cdot \sin^2 \frac{\Delta n \cdot d \cdot \pi}{\lambda}$$

mit $$2\varphi = \arctan\left(\frac{n^3 r_{51} F_x}{\Delta n}\right)$$

Der Einfluß eines Feldes $\vec{F} = F_x \vec{e}_x$, der in guter Näherung durch φ bestimmt wird, wird dann groß, wenn α klein ist. Um zwei Gebiete geringer elektrischer Feldstärke von entgegengesetztem Vorzeichen $F = \pm F_x$ voneinander zu unterscheiden, muß der Konstrast der Aufnahme möglichst groß gemacht werden. Bestrahlt man mit der Wellenlänge λ_1, die dem ersten Maximum der interferenzartigen Struktur entspricht, so ist der 3.Faktor obiger Gleichung gerade 1 und somit

$$\Delta n = \frac{\lambda_1}{2d} \quad \text{und} \quad 2\varphi \approx \frac{2n^3 r_{51} F_x \cdot d}{\lambda_1} = z$$

Damit ist der "Kontrast" K zwischen den Stellen mit $\pm F_x$ verglichen mit Kristallorten ohne inneres Feld

$$K = K(\alpha, d, F) = \frac{I(+F) - I(-F)}{I_o \sin^2 2\alpha}$$

$$= \frac{\sin^2(2\alpha + z) - \sin^2(2\alpha - z)}{\sin^2 2\alpha} \approx \frac{2z}{\alpha}$$

$$= \frac{4n^3 r_{51} F_x d}{\lambda_1 \cdot \alpha} \quad \text{(für kleine Winkel } \alpha \text{ und } \varphi\text{)}$$

Der Kontrast K steigt also mit $\frac{1}{\alpha}$ für $\alpha \to 0$ an. Andererseits ist I_o wegen der geringen spektralen Breite der Strahlung sehr klein und der durchgelassene Bruchteil I nimmt mit $\sin^2 2\alpha$ ab, sodaß dem Ausnützen dieses Konstrastes durch die mit $\frac{1}{\alpha^2}$ steigende Belichtungszeit eine Grenze gesetzt ist. Wir hatten bei $\alpha = -85^o$ - was in diesem Zusammenhang dem Winkel $\alpha = 5^o$ entspricht - Belichtungszeiten (auf Kodak 2475 Recording Film, ca. 4000 ASA) von 2 Stunden. Eine weitere Verkleinerung von

α ist damit nur noch schwer durchführbar. Da unsere Aufnahmen in Fig.7.1 noch eine sehr deutliche Struktur erkennen lassen, erscheint es aber vernünftig, die Nachweisgrenze für ein inneres Feld unter ähnlichen Bedingungen wie bei unseren Aufnahmen etwa eine Größenordnung tiefer anzusetzen. Dem würde ein inneres Feld von etwa 10^5 V/m oder - nach Umrechnung über Piezoeffekt wie wir in Abschn.6.3.3. angedeutet haben - eine mechanische Spannung von 3,5 $\frac{p}{mm^2}$ entsprechen. Eine weitere Herabsetzung dieser Grenze könnte man durch Verringerung der Ortsauflösung erkaufen. Bei unseren Aufnahmen wurde der Kristall leicht vergrößert auf den Film abgebildet, für den eine Ortsauflösung von etwa 10 μm bei optimaler Belichtung angegeben wird. Bei einer 10:1 verkleinernden Aufnahme, mit einer Ortsauflösung entsprechend 0,1 mm des Kristalls, käme man mit einer um den Faktor 100 kürzeren Belichtungszeit aus, falls das Objektiv so gewählt wird, daß es nicht bestimmend für die Bleuchtungsstärke des Films wird (große Öffnung), was technisch möglich ist. Statt der kürzeren Belichtungszeit könnte man aber auch den Winkel α um den Faktor 10 kleiner machen ($I \propto \frac{1}{\alpha^2}$) und könnte dann bei gleichem Kontrast ($K \propto \frac{F}{\alpha}$) Felder nachweisen, die noch einmal eine Größenordnung kleiner als die oben angeführten sind: Das ist - unter Voraussetzung der von uns verwendeten Kristalldicke von ca. 1 mm - 10^4 V/m = 10 V/mm bzw. 0,4 p/mm^2.

Diese Angaben beziehen sich auf die photographische Darstellung verschieden verspannter Gebiete, die man als helle und dunkle Gebiete in den Aufnahmen unterscheidet. In Multipliermessungen kommt man wegen des völligen Verzichts auf Ortsauflösung mit wesentlich kürzeren Meßzeiten aus (Integrationszeit 0,1 - 0,3 sec). Dabei mittelt man hier über helle und dunkle Gebiete der durchstrahlten Fläche, was den Konstrast unter Umständen stark herabsetzt. Wie stark dies der Fall ist, läßt sich durch Messung an der isotropen Wellenlänge mit $\alpha = 0^o$ oder 90^o feststellen: Hier tritt eine Aufhellung ein, die vom Quadrat der Feldstärke, nicht aber von ihrem Vorzeichen abhängt. Entsprechend haben wir auch bei unseren Messungen für $\alpha = -90^o$ eine relativ hohe Transmission erhalten (vgl. Fig.6.4a), die von der Rechnung mit einem mittleren Feld nur schlecht wiedergegeben wurde.

b) Vergleich mit Werten der technischen Spannungsoptik

In der technischen Spannungsoptik (42,43) erhält man bei Durchstrahlung eines ebenen, belasteten Modells aus einem spannungsoptisch empfindlichen, isotropen Material zwischen gekreuzten Polarisatoren ebenfalls eine interferenzartige Struktur gemäß

$$I = I_0 \sin^2 2\alpha \cdot \sin^2 \delta\pi$$

mit

$$\delta = \frac{d}{S} \left(\sigma_1 - \sigma_2 \right)$$

Dabei ist d die Dicke des Modells, σ_1 und σ_2 sind die beiden Hauptspannungen an den einzelnen Punkten des Modells, S ist die spannungsoptische Konstante des Werkstoffs und α ist der Winkel zwischen Polarisationsrichtung des Lichtes und einer Hauptspannungsrichtung. Durch Verwendung von zirkularpolarisiertem Licht (unter Verzicht auf die "Isoklinen") vermeidet man die Abhängigkeit von α und erhält

$$I = I_0 \sin^2 \delta\pi$$

Wir wollen in folgender Weise vergleichen: Wir nehmen an, wir würden ein Modell unseres oben photographieren Kristalls aus einem spannungsoptisch hochempfindlichen Material (Araldit B, S = 10,6 kp/cm) herstellen und wir könnten im Versuch Aufhellungen von 1% nachweisen (das ist bei größeren Modelldicken wegen Gußspannungen bereits schwierig). Wir erzeugen im Modell die Schubspannung, die wir oben als Nachweisgrenze angegeben haben ($\sigma_{xz} = 0{,}4 \frac{p}{mm^2}$). Das hat als Hauptspannung $\sigma_1 = -\sigma_2 = \frac{\sigma_{xz}}{\sqrt{2}}$ zur Folge. Dann folgt für die Dicke d des Modells, die notwendig ist, um eine Aufhellung von 1% zu bekommen: $(\delta \cdot \pi)^2 = 10^{-2}$.

$$d_A = \frac{\delta \cdot S}{\sigma_1 - \sigma_2}$$

$$\approx 60 \text{ mm}$$

oder für ein Modell aus Glas (S = 300 kp/cm):

$$d_G \approx 1800 \text{ mm} = 1{,}8 \text{ m}$$

Diese beiden Werte zeigen, verglichen mit der Dicke des Zink-

oxidkristalls von 1 mm, die außerordentlich hohe Empfindlichkeit unseres Verfahrens. Freilich sind dafür sehr spezielle Bedingungen zu erfüllen.

Anhang

In diesem Anhang sollen einige Beobachtungen festgehalten werden, die im Zusammenhang mit der Präparation und der Untersuchung der Kristalle gemacht und berücksichtigt worden sind, die aber nach ihren physikalischen Ursachen nicht näher untersucht worden sind.

A 1. Belichungsabhängige Absorption

Wir haben an mehreren Kristallen beobachten und reproduzieren können, daß sich das Transmissionsspektrum durch Belichten ändert. Eine Belichtung, die diesen Effekt hervorruft, ist entweder eine mehrstündige (1-6 Std.) schwache monochromatische Beleuchtung, wie sie in unseren Untersuchungen verwendet wurde, oder die Beleuchtung der Kristalle durch mehrere Blitze eines Elektronenblitzgerätes, das direkt an ein Kühltopffenster gehalten wurde. Ein typisches Transmissionsspektrum vor und nach Belichtung zeigt die Fig.A.1. Die Änderungen sind durch Pfeile markiert. Die auffälligste Änderung ist das Auftreten einer neuen Linie bei λ = 3696,6 Å. Etwa gleichzeitig mit dem Auftreten des geänderten Transmissionsspektrums läßt sich an den Kristallen keine Modulation im Exzitonengebiet mehr feststellen, wie das z.B. beim Einsetzen von Photoleitung zu erwarten ist. Wegen der kapazitiven Ankopplung des Feldes an den Kristall und der im Vergleich zur Schaltungskapazität kleinen Kapazität des Kristalls gegen die Elektroden war eine Photoleitung aber elektrisch nicht nachweisbar. Die beschriebenen Effekte konnten dadurch wieder rückgängig gemacht werden, daß der Kristall entweder länger als einen Tag bei Raumtemperatur oder einige Stunden bei 60 - 80°C im Dunkeln gelagert wurde. Wir vermuten bei diesem Effekt tatsächlich eine Photoleitung mit sehr langer Abklingzeit. Dazu gibt es folgende Hinweise:

1) Bei der angegebenen Wellenlänge hat Helbig (44) eine Linie im Emissionsspektrum von ZnO als Exziton identifiziert, das an eine Lithiumstörstelle gebunden ist.
2) Zwingel (45) hat an nachträglich mit Lithium dotierten Kristallen schon bei geringer Li-Konzentration (3ppm) eine starke, lang anhaltende Photoleitung beobachtet.

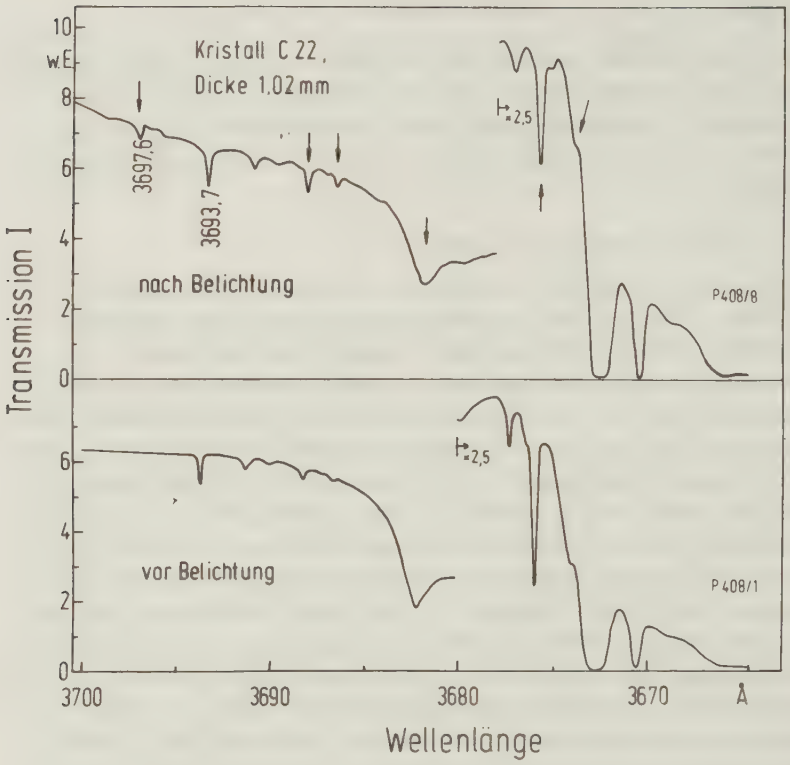


Fig. A.1 Transmissionsspektrum des Kristalls C 22 vor der Ausdiffusion. Das untere Spektrum wurde nach Abkühlung auf 4K aufgenommen, das obere nach längerer Belichtung des Kristalls.

3) Gärtner (46) fand, daß "undotierte" Kristalle (mit einer Lithium-Konzentration unter Nachweisgrenze von 0,03 ppm) in Thermolumineszenz eine für Lithium typische Glowkurve zeigen, und er konnte beweisen, daß dieser Effekt durch Ausdiffusion zu beseitigen war.
4) Wir konnten bei unseren Messungen die hier geschilderte belichtungsabhängige Absorption und das Verschwinden der Modulation dadurch vermeiden, daß wir ein Ausdiffusionsverfahren ähnlich dem von Gärtner angegebenen anwandten. Das ist in Abschn.3. beschrieben.

A.2. Zum Verhalten der Kristalle in einem hohen elektrischen Feld

A.2.1. Ladungsträgerinjektion

Alle untersuchten Kristalle gehörten zum "Typ I" in der Bezeichnung von Wagner und Helbig (48). Nach deren Messungen zeigt die Leitfähigkeit dieser Kristalle einen exponentiellen Abfall zu tiefen Temperaturen; die angeführten Messungen enden bei 30 K und $\sigma = 2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$; eine Extrapolation der Kurve bis 5 K würde auf Werte für σ von weit unter $10^{-10} \Omega^{-1} cm^{-1}$ führen. An Kristallen mit aufgedampften Goldelektroden stellten wir trotzdem bei Heliumtemperatur schon bei Feldern von etwa 50 V/mm einen weit überproportionalen Stromanstieg fest, sodaß wegen der Erwärmung des Kristalles Thermomodulationseffekte beobachtet wurden. Wir vermuten als Ursache des starken Stromanstieges raumladungsbegrenzte Ströme durch Injektion von Ladungsträgern aus den metallischen Elektroden (49). Wir stützen uns dabei auf vier Beobachtungen bei der Messung von Strom/Spannungskurven.

a. Weit überproportionale Strom-Spannungsabhängigkeit (bis zu $I \propto U^8$)
b. eine starke Abhängigkeit der Strom/Spannungskurve von der Vorgeschichte (Hystereseeffekte): Der Strom bei einer gegebenen Spannung ist davon abhängig, ob vor der Messung bereits eine höhere Spannung angelegt war. Der Ausgangszustand ist durch Erwärmen des Kristalls bis Raumtemperatur und erneutes Abkühlen wieder erreichbar.
c. Nach Änderung des Stromes durch den am Kristall ändert sich der Strom noch nach einigen Minuten trotz konstanter Spannung.
d. Nach Isolierung der Elektroden durch Kunststoffolien wird Elektromodulation meßbar. Das bedeutet, daß trotz der kapazitiven Ankopplung des Feldes an den Kristall, das Feld in seinem Inneren während der Periode der Modulationsfrquenz nicht zusammenbricht. Wir können daraus schließen, daß die Leitfähigkeit dann kleiner als $10^{-7} \Omega^{-1} cm^{-1}$ sein muß.

A.2.2. Abhängigkeit des Modulationssignals von der Zeit

Das Modulationssignal konnte mit Hilfe eines Signalaveragers bzw. eines Scanningoszillographen in seinem zeitlichen Verlauf verfolgt werden. Es zeigte sich bei allen Kristallen eine Abhängigkeit der Modulation von der Zeit, die nicht wie erwartet synchron mit dem angelegten äußeren Feld war. Die Abweichungen waren von der Höhe des Feldes und von der Modualtionsfrequenz abhängig. Um trotzdem zu sicheren Ergebnissen zu kommen, wurden zwei Vorsichtsmaßregeln beachtet:

1. Die Phasenlage zwischen Referenzkanal und Signalkanal des Lock-in wurde nicht durch Einstellung auf das Maximum der Anzeige festgelegt, sondern es wurde stets so gemessen, daß der Lock-in auf die mit dem angelegten Feld synchrone Komponente des Modulationssignals abestimmt war.
2. Es wurde für jeden Kristall zunächst die Feldabhängigkeit der Modulation der Brechzahl untersucht. Man weiß aus der Behandlung des Pockelseffektes, daß diese Modulation linear ist. Die Messungen zeigten bei höheren Feldstärken Abweichungen von der Linearität, was auf einen unkontrollierten Feldverlauf im Inneren schließen läßt. In Elektroabsorption wurde daher nur bei solchen Feldstärken gemessen, bei denen die Modulation der Brechzahl linear vom Feld abhängig ist. Dies ist der Grund für die verhältnismäßig niedrigen Feldstärken, die bei den Messungen der Abschn.5 und 6 verwendet wurden.

Zusammenfassung.

Im Gebiet der freien und der kantennahen gebundenen Exzitonen (3676 Å $< \lambda <$ 3735 Å) wurden an Zinkoxid-Einkristallen die Transmission I und deren Modulation ΔI durch elektrische Felder bei Helium-Temperatur gemessen. Dabei wurden zwei polare Effekte beobachtet:

1) Äußeres elektrisches Feld $\vec{F}$ parallel zur Kristallachse: Die Modulation ΔI des durchgelassenen Lichtes zeigt an den beobachteten Absorptionslinien stark ausgeprägte Strukturen und ändert ihr Vorzeichen bei Umkehr der Feldrichtung. Die beiden Möglichkeiten $\vec{F}$ parallel bzw. $\vec{F}$ antiparallel zur polaren Achse des Kristalls sind zu unterscheiden. Die Strukturen von ΔI lassen sich in Teilbereichen des Spektrums dadurch erklären, daß die Linien des Transmissionsspektrums durch ein elektrisches Feld um $\Delta\lambda$ in ihrer spektralen Lage verschoben werden. Der Betrag von $\Delta\lambda$ ist jedoch für die einzelnen beobachteten Linien verschieden groß. Der Einfluß der d-Bänder auf die Verschiebung wird qualitativ diskutiert.

2) Äußeres elektrisches Feld $\vec{F}$ senkrecht zur Kristallachse: Hier kann ebenfalls eine Modulation ΔI des durchgelassenen Lichtes beobachtet werden. An Absorptionslinien zeigt die Modulation starke Strukturen, die jedoch vom Kristallexemplar und vom Kristallort abhängen. Das Vorzeichen der Modulation ist wieder von der Feldrichtung abhängig. Diese Ergebnisse sind mit der Symmetrie des ungestörten Kristalles nicht verträglich und verlangen die Einführung einer "zweiten polaren Achse" senkrecht zur Kristallachse. Diese ist durch ein "inneres" elektrisches Feld oder eine Schubspannung bedingt, die piezoelektrisch miteinander verknüpft sind.

Die Untersuchung des Pockelseffektes an den gleichen Kristallen bringt eine Bestätigung für diese zweite Achse. Hier ist der Einfluß der Störung quantitativ faßbar. Messung und Modellrechnung sind direkt vergleichbar. Dabei ergibt sich, daß die Störungen durch ein photographisches Verfahren nachgewiesen werden können, das sich von ähnlichen Verfahren der technischen Spannungsoptik

dadurch unterscheidet, daß der Kristall mit monochromatischem Licht nahe der isotropen Wellenlänge von ZnO beleuchtet wird. Ein Vergleich zeigt, daß Verspannungen von ZnO-Kristallen in diesem Fall wesentlich empfindlicher nachgewiesen werden können als Verspannungen von Materialien der Spannungsoptik. Die Pockelskonstanten für ZnO bei 4 K ergeben sich zu

$$r_{51} = -3{,}5 \cdot 10^{-13} \frac{m}{V}$$

$$r_{13} - r_{33} = -7{,}2 \cdot 10^{-12} \frac{m}{V} .$$

Literaturverzeichnis

1) Madelung, Otto W.: Diplomarbeit, Erlangen (1970)
teilweise veröffentlicht in Z.Physik,249, 12 (1971),
zitiert mit I

2) Cardona, M.et.al.: Phys.Rev.154, 696 (1967)

3) Mohler, E.: phys.stat.sol.38, 81 (1970)

4) Deiss,J.L. und A.Daunois: Surface Science 37, 804 (1973)

5) Helbig,R.: Freie und gebundene Exzitonen in Zinkoxid,
Habilitationsschrift, Erlangen (1975)

6) Koster,G.F. et.al.: Properties of the 32 Point Groups,
Cambridge,Mass. (1963)

7) Hopfield,J.J.: J.Phys.Chem.Sol.,15, 97 (1960)

8) Dimmock,J.O.: in II-VI-Semicond.Comp.; ed.D.G.Thomas,
W.A.Benjamin, New York (1970). p. 277

9) Thomas,D.G.: J.Phys.Chem.Sol.,15, 86 (1960)

10) Park,Y.S. et.al.: Phys.Rev.143, 512 (1966)

11) Rössler,U.: Phys.Rev.184, 733 (1969)

12) Bloom,S. und I.Ortenburger: phys.stat.sol. (b) 58, 561 (1973)

13) Powell,R.A. et.al.: Phys.Rev.Letters 27, 97 (1971)

14) Langer,D.W. und C.J.Vesely: Phys.Rev.B 2, 4885 (1970)

15) Adler,S.L.: Phys.Rev.126, 118 (1962)

16) Pensl,G.: Sol.State Commun.11, 1277 (1972)

17) Shindo,K. et.al.: J.Phys.Soc.Jap.20, 2054 (1965)

18) Zeiger,H.J. und G.W.Pratt: Magnetic Interactions in
Solids, Clarendon Press,Oxford
(1973)

19) Condon,E.K. und G.H.Shortley: The Theory of Atomic Spectra,
Cambridge (1935)

20) Edmonds,A.R.: Drehimpulse in der Quantenmechanik,
Bibl.Inst., Mannheim (1964)

21) Koda T. und D.W.Langer: Phys.Rev.Letters 20, 50 (1968)

22) Langer,D.W. et.al.: Phys.Rev.B 2, 4005 (1970)

23) Akimoto,O. und H.Hasegawa: Phys.Rev.Letters 20, 916 (1968)

24) Aspnes,D.E., P.Handler und D.F.Blossey: Phys.Rev.166 ,921
(1968)

25) Aspnes,D.E.: Phys.Rev.147, 554 (1966) und
Phys.Rev.153, 972 (1967)

26) Fischer,J.E. and N.Bottka: Phys.Rev.Letters 24, 1292 (1970)

27) Daunois,A.: Thèse, Universitè Louis Pasteur,Strasbourg (1974)

28) Mohler,E.: phys.stat.sol.38, 81 (1970)
29) Bottka,N. and J.E.Fischer: Phys.Rev.B 3, 2514 (1971)
30) Blossey,D.F.: Phys.Rev.B 2, 3976 (1970) und
Phys.Rev.B 3, 1382 (1971)
30a) Ralph,H.I.: J.Phys.C, Ser.2, Vol.1, 378 (1968)
31) Nye,J.F.: Physical Properties of Crystals, Oxford (1972)
32) Solbrig,C.: Z.Physik 211, 429 (1968)
33) Crisler,D.F. et.al.: Proc.IEEE 56, 225 (1968)
34) Bateman,T.B.: J.Appl.Phys.33, 3309 (1962)
35) Park,Y.S. und J.R.Schneider: J.Appl.Phys.39, 3049 (1968)
36) Hopfield, J.J. and D.G.Thomas: Phys.Rev.Letters,15,22 (1965)
37) Pockels,F.: Lehrbuch d.Kristalloptik, Leipzig (1906)
38) Born,M.: Optik, Berlin, Heidelberg, New York (1965)
39) Flügge,S.: Hdb.d.Phys.Bd.25/1 (1961)
40) Mollwo,E.: Z.angew.Physik 6, 257 (1954)
41) Andress,B.: Z.Physik, 170, 1 (1962)
42) Wolf,H.: Spannungsoptik, Berlin (1961)
43) Föppl.L. und E.Mönch: Praktische Spannungsoptik,
Berlin (1972)
44) Helbig,R.: Dissertation, Erlangen (1970)
45) Zwingel,D.: Dissertation, Erlangen (1971) und
J.Luminescence 5, 385 (1972)
46) Gärtner,F.: Diplomarbeit, Erlangen (1974)
47) Helbig,R.: J.of Crystal Growth, 15, 25 (1972)
48) Wagner,P. und R.Helbig: J. Phys. Chem. Solids, 35, 327 (1974)
49) Lampert, M.A. and P.Mark: Current Injection in Solids,
Academic Press, New York, London
(1970)

Herrn Prof.Dr.E.Mollwo danke ich für die Überlassung dieser Arbeit, für sein stetes Interesse und für die Unterstützung bei der Diskussion der Ergebnisse.

Herrn Dr.R.Helbig schulde ich Dank für die von ihm gezüchteten Kristalle und für seine Bereitschaft, jederzeit Probleme mitzudiskutieren.

Meine Frau hat nicht nur jahrelang an der Arbeit passiv teilgenommen,sondern auch in der Hektik der letzten vier Wochen aktiv mitgeholfen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Arbeit durch Leihgaben unterstützt.

Lebenslauf

Ich wurde am 19.8.1940 als Sohn des Dipl.Ing. Otto H. Madelung und seiner Ehefrau Ruthilde, geb. Kehren, in Stuttgart geboren. Von 1946 - 50 besuchte ich die Volksschule in Aiterhofen, anschließend das Humanistische Gymnasium in Straubing, wo ich 1959 das Abitur ablegte. Nach einem 1-jährigen Industriepraktikum begann ich im WS 1960/61 an der TH Braunschweig mit dem Studium des Maschinenbaus; im Oktober 1963 legte ich das Vordiplom ab. Danach wechselte ich zur Physik, bestand im März 1964 das Vordiplom und ging dann an die Universität Erlangen-Nürnberg. Meine Diplomarbeit fertigte ich am Institut für Angewandte Physik an und im November 1970 legte ich die Diplom-Hauptprüfung ab.
Ich war dann zunächst als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Angewandte Physik tätig und bin dort seit Juni1971 als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten angestellt.
Im März 1973 heiratete ich die Studentin Petra Zimmermann.

Copy-Center 2000
852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197